Ueber

die Vulpinsäure.

Ein Theil der Arbeit wurde als

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doctorwürde

am 12. März 1881

bei der

hohen philosophischen Facultät

der königlichen Ludwig-Maximilians-Universität München

eingereicht von

Adolf Spiegel
aus Michelstadt.

Gieſsen.

Druck von Wilhelm Keller.

1883.

Ueber

die Vulpinsäure.

Ein Theil der Arbeit wurde als

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doctorwürde

am 12. März 1881

bei der

hohen philosophischen Facultät

der königlichen Ludwig-Maximilians-Universität München

eingereicht von

Adolf Spiegel
aus Michelstadt.

Gieſsen.

Druck von Wilhelm Keller.

1883.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554602_0196

Die Vulpinsäure wurde 1831 von Bebert*) in der Flechte „Cetraria vulpina“ **) entdeckt und 1864 von Stein auch in der Flechte „Parmelia parietina“ vorgefunden. Möller und Strecker***) machten sie zuerst zum Gegenstand einer näheren Untersuchung und stellten die Formel $C_{19}H_{14}O_5$ sowie die Zersetzungen fest, welche sie unter dem Einflufs von Kalilauge einerseits, von Barytwasser andererseits erleidet. Es ergab sich, dafs die Endproducte beider Zersetzungen dieselben sind, nämlich Toluol, Oxalsäure, Kohlensäure und Methylalkohol.

Barytwasser spaltet nämlich die Vulpinsäure in Methylalkohol, Oxalsäure und 2 Mol. Alphatoluylsäure :

---

*) Journ. de Pharm. **17**, 696.

**) Die Flechte „Cetraria vulpina“ ist noch unter folgenden Synonymen bekannt : „Lichen vulpinus“ (Linné), „Evernia vulpina“ (Achatius), „Chlorea vulpina“ (Mylander), „Usnea vulpina“ (Hoffmann), „Cornicularia vulpina“ (de Candolle). Sie wächst in Alpenlandschaften und ist ziemlich häufig im Kjölengebirge Norwegens und in den Arvenbeständen der Bündtner und Walliser Alpen. In Südtyrol soll sie zum Gelbfärben Verwendung finden.

***) Ann. Chem. **113**, 56.

$$C_{19}H_{14}O_5 + 4H_2O = CH_4O + C_2H_2O_4 + 2C_8H_8O_2$$

und die Alphatoluylsäure zerfällt beim Erhitzen mit Barythydrat in Toluol und Kohlensäure :

$$2C_8H_8O_2 = 2C_7H_8 + 2CO_2.$$

Andererseits liefert die Vulpinsäure beim Kochen mit verdünnter Kalilauge Methylalkohol, 2 Mol. Kohlensäure und eine von ihren Entdeckern Oxatolylsäure genannte Säure :

$$C_{19}H_{14}O_5 + 3H_2O = CH_4O + 2CO_2 + C_{16}H_{16}O_3.$$

Diese Oxatolylsäure wiederum zerfällt aber beim Kochen mit sehr starker Kalilauge in Oxalsäure und 2 Mol. Toluol :

$$C_{16}H_{16}O_3 + H_2O = C_2H_2O_4 + 2C_7H_8$$

Möller und Strecker erkannten, dafs ihre Alphatolylsäure mit der von Cannizzaro aus Cyanbenzyl erhaltenen Phenylessigsäure identisch ist und vermutheten in der Oxatolylsäure ein Homologes der Benzilsäure. Aus der Fähigkeit der Vulpinsäure, sich auf zwei verschiedene Weisen zu spalten, schlossen sie auf eine grofse Beweglichkeit ihrer Atome, waren aber aufser Stande, bei der geringen Anzahl der Wasserstoffatome in ihrem Molecul ihr eine rationelle, der leichten Zersetzbarkeit Rechnung tragende Formel beizulegen. Es hatte dies seinen Grund darin, dafs, wie sich im Lauf meiner Versuche herausstellte, die Vulpinsäure zu einer Klasse von Körpern gehört, die zur Zeit von Möller's und Strecker's Untersuchung noch unbekannt war, nämlich zu den Lactonen, auf welche erst Fittig's, der neuesten Zeit angehörige Arbeiten Licht geworfen haben.

Als ich mir auf Veranlassung des Herrn Professor Baeyer die Aufgabe stellte, womöglich die Constitution der Vulpinsäure festzustellen, war ich darauf vorbereitet, in ihrem Aufbau unvermuthete Eigenthümlichkeiten vorzufinden. Während nämlich die genauer bekannten stickstofffreien organischen Farbstoffe Phenolabkömmlinge sind, wird durch die Bildung von Toluol bei den Zersetzungen der Vulpinsäure die Annahme einer ähnlichen

Constitution für diese Säure ausgeschlossen. Es schien wahrscheinlich, dafs die in der Form von Oxalsäure, Kohlensäure und Methylalkohol austretenden Kohlenstoffatome im Molecul der Vulpinsäure die Träger des Sauerstoffs sind, und dafs ihre eigenthümliche Gruppirung das Gefärbtsein der Vulpinsäure bedingt. Diese Annahme hat sich denn auch als richtig herausgestellt.

Indem ich den Faden der Untersuchung der Vulpinsäure da wieder aufnahm, wo ihn Möller und Strecker hatten fallen lassen, war es angezeigt, zunächst eine offenbare Lücke in ihren Angaben auszufüllen. Das stete Auftreten von Methylalkohol bei den Zersetzungen der Vulpinsäure durch Alkalien liefs nämlich in ihr den Monomethyläther einer zweibasischen Säure vermuthen. In der That gelang es, sie zu dieser Säure zu verseifen und die letztere, welche ich *Pulvinsäure* genannt habe, zu isoliren. Diese bildet daher den eigentlichen Ausgangspunkt der Untersuchung, während der Vulpinsäure nur der Rang eines einfachen Derivates zukommt.

Im Folgenden werde ich nun in fünf Kapiteln, nämlich :

§. 1. Directe Abkömmlinge der Pulvinsäure.

§. 2. Reductionsproducte der Pulvinsäure.

§. 3. Oxydation der Pulvinsäure.

§. 4. Oxatolylsäure.

§. 5. Constitution der Pulvinsäure und Vulpinsäure,

meine bisher nur in vorläufigen Mittheilungen*) veröffentlichten Untersuchungen ausführlich im Zusammenhang besprechen.

---

§. 1. Directe Abkömmlinge der Pulvinsäure, $C_{18}H_{12}O_5$.

I. *Vulpinsäure*, $C_{19}H_{14}O_5 = C_{18}H_{11}O_5 . CH_3$.

Ausziehen der Flechte. Trotz wiederholter Bemühungen

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 1629, 2219; **14**, 1686; **15**, 1546.

war es mir nicht möglich, mehr als 1 kg Cetraria vulpina aus Norwegen zu bekommen. Ich war deshalb auf eine Flechte aus Pontresina im Engadin angewiesen, ein bedauerlicher Umstand, indem letztere nur $1^1/_2$ pC. Vulpinsäure enthielt, während Möller und Strecker aus scandinavischer Flechte bis zu 12 pC. erhalten konnten. Die Armuth der schweizer Flechte machte es beim Ausziehen nothwendig, dafs ich mich einer Modification des von Möller und Strecker vorgeschlagenen Verfahrens bediente. Die Flechte enthält nämlich sehr viel Gummi, das namentlich, wenn in der Wärme mit Kalkmilch extrahirt wird, in Lösung geht und beim Ansäuern die Fällung der Vulpinsäure durch Bildung einer nicht filtrirbaren Emulsion verhindert. Das Gummi ist glücklicherweise durch überschüssige Kalkmilch fällbar und geht gar nicht in Lösung, wenn man zum Ausziehen der Flechte einen beträchtlichen Ueberschufs von Kalk in Anwendung bringt. Ein solcher Ueberschufs bewirkt zwar die Verseifung eines Theiles der Vulpinsäure zu Pulvinsäure, doch kann die letztere eben so gut wie die erstere als Ausgangsmaterial Verwendung finden und die Verarbeitung der Auszüge erleidet keine unliebsame Verzögerung.

Folgende Methode habe ich am geeignetsten gefunden: 1 Th. Flechte wird mit 20 Th. einer lauwarmen, 2 Th. Kalk enthaltenden Kalkmilch ausgezogen, nach sechsstündigem Stehen die Flüssigkeit abgegossen und der Rückstand nochmals mit der halben Menge Kalkmilch extrahirt. Sollten die erhaltenen Auszüge auf Zusatz von Kalkmilch eine Fällung ergeben, so wird nachträglich eine genügende Menge Kalk zugefügt, um alles Gummi auszufällen. Die vereinigten Auszüge klären sich, wenn sie sich selbst überlassen bleiben, durch Absitzen. Es können alsdann aus der decantirten Flüssigkeit die gelöste Vulpinsäure und Pulvinsäure durch Salzsäure, oder auch ihre Calciumsalze durch Aussalzen mit

Kochsalz gefällt werden. Die letztere Methode liefert namentlich dann sehr schöne Präparate, wenn man die Vorsicht gebraucht, die durch Kochsalz abgeschiedenen Calciumsalze durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser zu reinigen.

Waren die Kalkauszüge mit Salzsäure gefällt worden, so läfst man die sich in gelben Flocken abscheidenden Säuren sich am Boden sammeln, decantirt nach einiger Zeit vom Bodensatze und verwendet die immer etwas Pulvinsäure in Lösung und Vulpinsäure in Suspension haltende Flüssigkeit zum Ausziehen neuer Mengen von Flechte. Den fein zertheilten Niederschlag von Vulpinsäure und Pulvinsäure sammelt man auf einem Colirtuche und prefst ihn ab.

Reinigung der Säuren. Man löst den zu einem Brei zerriebenen Prefskuchen in kalter Kalkmilch und filtrirt vom Ungelösten ab. Das Ungelöstbleibende enthält neben Harz auch das Kalksalz einer schwach gelblichen, schon von Möller und Strecker beobachteten und für farblos gehaltenen Säure, die sich in geringer Menge in der Flechte vorfindet. Aus der filtrirten Lösung wird durch Säuren ein aus Pulvinsäure, wenig Vulpinsäure und etwas Harz bestehendes Gemenge gefällt, dessen Trennung man durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol bewerkstelligt. Die Vulpinsäure fällt in Folge ihrer Schwerlöslichkeit zuerst und zwar in Form von Krystallblättchen nieder, während die Pulvinsäure aus den eingeengten Mutterlaugen mit Krystallalkohol in dicken Prismen oder Tafeln anschiefst und durch wiederholte Krystallisationen aus Alkohol von Harz gänzlich befreit werden kann.

Eigenschaften der Vulpinsäure. Die von mir, sei es direct, sei es nach der noch anzugebenden Methode aus dem Pulvinsäureanhydrid dargestellte Vulpinsäure besitzt die von Möller und Strecker angeführten Eigenschaften, die ich durch die Angabe des Schmelzpunktes 148° zu vervollständigen im Stande bin. Sie krystallisirt aus Alkohol in gelben,

dünnen, monosymmetrischen, quadratisch erscheinenden Blättern, aus Aether beim langsamen Verdunsten desselben in durchsichtigen dicken Prismen desselben Systems.

Zum Ueberflufs wurden zwei Analysen der Vulpinsäure ausgeführt und dabei folgende, die Formel von Möller und Strecker bestätigende Zahlen erhalten :

I. 0,1560 g Substanz gaben 0,4050 CO_2 und 0,0640 H_2O.
II. 0,1383 g „ „ 0,3610 „ „ 0,0555 „

	Berechnet für $C_{19}H_{14}O_5$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	70,80	70,80	71,11
H	4,30	4,45	4,30.

Möller und Strecker haben in ihrer Abhandlung verschiedene Salze der Vulpinsäure beschrieben, über die ich keine weiteren Angaben hinzuzufügen habe.

Ihre Beobachtung, dafs Barytwasser und Kalilauge die Vulpinsäure vollständig zerlegen, habe ich bestätigen können. Als ich das Verhalten der Vulpinsäure gegen andere alkalische Agentien untersuchte, stellte sich heraus, dafs Natronlauge dieselbe Spaltung wie Kalilauge hervorruft, dafs Ammoniak keinen Einflufs ausübt und dafs heifse Kalkmilch die Vulpinsäure unter Holzgeistabspaltung zu Pulvinsäure verseift.

Von concentrirter Schwefelsäure wird sie in eine gut krystallisirende Sulfosäure übergeführt.

Wird Vulpinsäure für sich auf etwa 200° erhitzt, so entbindet sie Holzgeist und geht in das lactonartige Anhydrid der Pulvinsäure über.

II. *Pulvinsäure*, $C_{18}H_{12}O_5$.

Ihre directe Gewinnung aus der Flechte habe ich oben beschrieben. Aus Vulpinsäure erhält man sie durch Kochen mit Kalkmilch, Filtriren und Ansäuern des Filtrats mit überschüssiger Salzsäure in gelben Flocken. Sie ist in kaltem

Wasser wenig, in heifsem etwas mehr löslich. Ihre wässerige Lösung liefert beim Verdunsten krümliche orangefarbene Krystallaggregate und wird durch Säuren gefällt. Fällt man sie aus ihren Salzen und erwärmt darauf die Flüssigkeit, so sammeln sich die Flocken zu braunen Oeltropfen, die beim Kochen des Wassers plötzlich zu orangefarbenen Krystallaggregaten erstarren. In der öligen Form dürfte ihre Zusammensetzung derjenigen ihres krystallwasserhaltigen Silbersalzes und somit einem Hydrate entsprechen. Es gelang mir aber nicht, das Hydrat zu isoliren, indem die gefällten Flocken nach dem Filtriren von selbst das Hydratwasser abgeben.

Aus Weingeist krystallisirt die Pulvinsäure in hellgelben durchsichtigen Tafeln des monosymmetrischen Systems, die ein Molecul Krystallalkohol enthalten und an der Luft zu einem orangefarbenen Pulver verwittern.

Der Krystallalkohol wurde mit folgendem Resultat bestimmt:

0,3528 g Substanz verloren bei 100° 0,0458 C_2H_6O.

	Berechnet für $C_{18}H_{12}O_5 + C_2H_6O$	Gefunden
C_2H_6O	12,99	12,98.

Während sich die getrocknete Pulvinsäure in Alkohol sehr leicht löst, wird von Aether, Chloroform, Eisessig und Benzol selbst in der Wärme wenig davon aufgenommen. Beim raschen Erkalten scheidet sie sich aus den heifsen Lösungen stets als orangefarbenes Pulver ab. Bei vorsichtiger Krystallisation kann sie jedoch aus Benzol in glänzenden, kurzkeilförmigen Krystallen von brauner Farbe erhalten werden. Für sich erhitzt schmilzt sie bei 214 bis 215° und siedet alsdann unter Bildung ihres Anhydrids.

I. 0,1635 g Substanz gaben 0,0650 H_2O und 0,4192 CO_2;
II. 0,1825 g „ „ 0,0596 „ „ 0,4673 „

	Berechnet für $C_{18}H_{12}O_5$	Gefunden	
		I.	II.
C	70,12	69,92	69,83
H	3,90	4,41	3,63.

Die Pulvinsäure ist eine zweibasische Säure und liefert als solche zwei Reihen von Salzen und Aethern.

Saures Silbersalz. — Silbernitrat fällt aus der wässerigen Lösung der Pulvinsäure ein Gemenge von saurem Silbersalz und Pulvinsäure in gelben Flocken, die nach dem Auswaschen beim Trocknen krystallinisch werden. Durch Ausziehen mit Aether von Pulvinsäure befreit, stellt das Salz kleine, derbe, concentrisch gruppirte Prismen von gelber Farbe dar und zeichnet sich auch durch seine Beständigkeit an der Luft aus. Es zersetzt sich, wenn man es aus heifsem Wasser umzukrystallisiren versucht.

Der Silbergehalt des bei 100° getrockneten Salzes wurde mit folgendem Resultat bestimmt :

0,0833 g Salz hinterliefsen 0,0217 Ag.

	Berechnet für $C_{18}H_{11}O_5Ag$	Gefunden
Ag	26,02	26,05.

Neutrales Silbersalz. — Zu seiner Herstellung versetzt man die wässerige Lösung der Pulvinsäure mit einem Ueberschufs von Silbernitrat und fügt nun so lange vorsichtig Ammoniak zu, bis die ausgeschiedenen hochgelben Flocken einem Haufwerk verfilzter langer Nadeln von blafsgelber Farbe Platz gemacht haben. Ein Ueberschufs von Ammoniak löst das so gebildete neutrale Salz wieder auf und ist deshalb zu vermeiden. Nach kurzer Ruhe wird das Silbersalz abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Es gelang nicht, es ohne theilweise Zersetzung aus heifsem Wasser umzukrystallisiren.

Die mit drei verschiedenen und unter verschiedenen Bedingungen getrockneten Präparaten ausgeführte Analyse des neutralen Silbersalzes der Pulvinsäure ergab einen Krystallwassergehalt von einem Molecul, der sich nicht vor der bei gesteigerter Temperatur eintretenden Zersetzung des Salzes entfernen läfst.

I. 0,0528 g lufttrockenes Salz hinterliefsen 0,0210 Ag.

II. 0,0408 g im Exsiccator über H_2SO_4 getrocknetes Salz gaben 0,0163 Ag.

III. 0,3340 g bei 100° getrocknetes Salz hinterliefsen 0,1340 Ag.

	Berechnet für		Gefunden		
	$C_{18}H_{10}O_5Ag_2 + H_2O$	$C_{18}H_{10}O_5Ag_2$	I.	II.	III.
Ag	40,00	41,37	39,77	39,95	40,11.

Es ist einleuchtend, dafs die erste Formel den Vorzug verdient. Da man jedoch bei der Seltenheit krystallwasserführender Silbersalze geneigt ist, das gefundene Wasser als zum Molecul der Säure gehörig anzusehen, so bedurfte es weiterer Belege für seinen Charakter als Krystallwasser. Diese wurden aus der Zusammensetzung des noch zu beschreibenden und aus dem neutralen Silbersalz dargestellten Dimethyläthers gefunden.

Das neutrale Baryumsalz ist sehr charakteristisch für die Pulvinsäure. Es entsteht in schwer löslichen, goldglänzenden Blättchen von hellgelber Farbe beim Vermischen ammoniakalischer Lösungen von Chlorbaryum uud Pulvinsäure. Pulvinsäure löst sich auch beim Kochen mit Baryumcarbonat auf, allein es war mir nicht möglich, auf diese Weise dasselbe Barytsalz zu erhalten. Die Ursache dieses Verhaltens durch Analysen nachzuweisen, war mir bei der Spärlichkeit des kostbaren Pulvinsäurematerials nicht vergönnt.

Das neutrale Calciumsalz entsteht auf dieselbe Art, wie das krystallisirte Baryumsalz bei Anwendung von Chlorcalcium statt Chlorbaryum und bildet blafsgelbe Nadeln.

Das Kupfersalz schiefst beim Verdunsten eines ammoniakalischen Gemisches von Säure und Kupfersulfat in tiefblauen Nadeln an.

Die Alkalisalze sind sehr leicht löslich und krystallisiren schwer.

III. *Anhydrid (Lacton) der Pulvinsäure,* $C_{18}H_{10}O_4$.

Dieser durch merkwürdige Eigenschaften ausgezeichnete

Körper entsteht sowohl aus der Pulvinsäure durch Wasserabspaltung, als aus ihren sauren Aethern unter Entbindung des entsprechenden Alkohols beim einfachen Erhitzen.

Wird die Pulvinsäure über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so entweicht Wasser und es hinterbleibt das Anhydrid. Viel reinlicher verläuft die Wasserabspaltung, wenn man die Pulvinsäure mit Acetylchlorid zusammenbringt. Sie löst sich anfangs darin auf, aber plötzlich erfolgt, namentlich beim Erwärmen, die Abscheidung von reinem Lacton in glänzenden Kryställchen, so dafs das Ganze zu einem Brei erstarrt.

Die Darstellung des Lactons der Pulvinsäure aus ihrem sauren Methyläther, nämlich der Vulpinsäure, erfordert einige Sorgfalt. Man erhitzt die letztere auf eine wenig über 200° gelegene Temperatur und erhält sie so lange bei dieser, als eine herausgenommene Probe noch zu einer gelben Masse erstarrt. Bräunlichwerden der Masse zeigt das Beginnen weiterer Zersetzung und den Zeitpunkt an, bei dem man die Operation unterbrechen mufs, um Schwarzfärbung zu vermeiden. Bis zum Bräunlichwerden der Masse entwickelt sich Holzgeist, der an seinem Siedepunkt als solcher erkannt wurde. Nach dem Erkalten pulverisirt man die Schmelze und zieht sie wiederholt und so lange mit heifsem Weingeist aus, als dieser noch eine braune Farbe annimmt. Der Rückstand besteht alsdann aus dem im Alkohol fast ganz unlöslichen Lacton und in der alkoholischen Lösung finden sich neben einem dunklen Harz geringe Mengen einer neuen Säure, der *Isovulpinsäure*, deren Reinigung bei ihrer Beschreibung weiter unten angegeben ist.

Das nach einer der angegebenen Methoden erhaltene Lacton wird durch Krystallisation aus Benzol gereinigt und so in mikroskopischen kurzen spitzen Nadeln von geringer Durchsichtigkeit erhalten, die getrocknet ein hellgelbes Krystallmehl bilden. Seine Analyse ergab folgende Zahlen :

0,2167 g Substanz gaben 0,5915 CO_2 und 0,0680 H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{10}O_4$	Gefunden
C	74,48	74,48
H	3,44	3,48.

Für sich erhitzt schmilzt das Lacton bei 220 bis 221° und kann dasselbe bei gehöriger Vorsicht in langen Nadeln sublimirt erhalten werden. Es ist kaum löslich in heifsem Alkohol, etwas mehr in heifsem Chloroform, Benzol, Eisessig oder Aceton und scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln beim Erkalten in Form kleiner Nadeln fast vollständig wieder ab. Es ist vollkommen unlöslich in Wasser und in wässerigen Alkalien, wird aber von Ammoniak bei längerem Kochen in geringer Menge aufgenommen.

Seiner Unlöslichkeit in Alkalien sowohl, als in Alkohol und Aceton gegenüber ist es höchst auffallend, dafs es sich in alkoholischen Alkalilaugen oder in alkalischem Aceton auflöst. Es beruht dies darauf, dafs das Lacton sich mit Metallalkylaten zu alkylpulvinsauren, mit Ammoniak in Acetonlösung zu pulvinaminsauren, mit Kali- oder Natronhydrat in Aceton zu pulvinsauren Salzen vereinigt.

Zu diesem merkwürdigen Verhalten des Lactons der Pulvinsäure existirt bislang keine Parallele und war ich deshalb ursprünglich geneigt anzunehmen, dafs die Pulvinsäure, der Orsellinsäure gleich, grofse Neigung sich zu ätherificiren besitze. Ein Versuch, die Pulvinsäure durch Sättigen ihrer alkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff in ihren Aether zu verwandeln, belehrte mich indessen alsbald vom Gegentheil, indem die Pulvinsäure dabei unverändert blieb. Die Ursache des merkwürdigen Verhaltens ihres Anhydrids dürfte daher in dessen Constitution zu suchen sein.

Bei der Anhydridbildung verliert die Pulvinsäure 1 Mol. Wasser und wird zu einem indifferenten Körper. Es liegt am

nächsten anzunehmen, dafs die Pulvinsäure ihren Charakter als zweibasische Säure dem Vorhandensein von zwei Carboxylgruppen verdankt, zwischen denen beim Uebergang in Anhydrid das Wasser abgespalten wird; aber diese Annahme verliert an Wahrscheinlichkeit durch die Thatsache, dafs bis jetzt keine in Alkalien unlösliche Anhydride aus Säuren mit zwei Carboxylgruppen erhalten wurden. Das vollkommen analoge Verhalten gegen Alkalien von noch zu beschreibenden anhydridartigen Derivaten der Pulvinsäure, deren Lactonnatur feststeht, läfst mich die Unlöslichkeit des Anhydrids der Pulvinsäure seiner Eigenschaft als Lacton zuschreiben. Die von Fittig dargestellten Lactone gehen mit Leichtigkeit beim Behandeln mit wässerigen Alkalien in die Salze der Oxysäuren über, dies aber wohl nur deshalb, weil sie an sich schon in Wasser löslich sind. Bei ihnen wirken daher die Alkalien in der wässerigen Lösung unter Bedingungen ein, die bei Lactonen wie dem Pulvinsäureanhydrid erst in dem Vorhandensein von Aceton oder Alkohol gegeben sind. Einen weiteren Beweis für die Lactonnatur des Pulvinsäureanhydrids habe ich in der Fähigkeit der Vulpinsäure, durch Acetyliren in einen indifferenten Körper überzugehen, erbringen können, wie bei dessen Beschreibung weiter unten ausgeführt ist.

Das Anhydrid der Pulvinsäure $C_{18}H_{14}O_4$ konnte neben den Sauerstoffatomen der Anhydridgruppe noch solche eines Carbonyls, Hydroxyls oder einer äthylenoxydartigen Gruppe enthalten. Traf eine der zwei letzteren Möglichkeiten zu, so mufste das Pulvinsäureanhydrid eine Acetylverbindung liefern. Der Versuch lehrte jedoch, dafs dies nicht der Fall ist, indem weder Acetylchlorid noch Essigsäureanhydrid selbst bei 220° Acetylirung veranlafsten. Nach dem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 220° hatten sich zwar Blättchen von anderem Aussehen abgeschieden — sie waren mit gelber Farbe durchsichtig und schimmerten bei reflectirtem Licht schwach laven-

delblau —; allein sie erwiesen sich nur als andere Krystallform des unveränderten Anhydrids und nahmen sowohl beim Erhitzen für sich, als beim Umkrystallisiren aus heifsem Benzol den schon beschriebenen Habitus wieder an.

IV. *Saure Aether und saures Amid der Pulvinsäure.*

Die schon erwähnte Fähigkeit des Pulvinsäureanhydrids, sich mit Metallalkylaten zu alkylpulvinsauren Salzen und in Acetonlösung mit Ammoniak zu pulvinaminsaurem Ammoniak zu verbinden, giebt die Mittel an die Hand, eine Reihe von Säuren darzustellen, die als Analoga der Vulpinsäure einiges Interesse verdienen.

α-Monomethylpulvinsäure, $C_{18}H_{11}O_5 . CH_3$.

Pulvinsäureanhydrid löst sich in einer Lösung von Aetzkali in Holzgeist leicht auf und bleibt beim Verdünnen mit Wasser gelöst. Auf Säurezusatz fällt die α-Methylpulvinsäure in gelben Flocken aus und erweist sich dieselbe nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol mit allen Eigenschaften der Vulpinsäure ausgestattet und also damit identisch. Wenn es gegenüber der Angabe Bolley's*), dafs er bei der Zersetzung von Vulpinsäure durch Alkalien das Auftreten von Methylalkohol nicht beobachten konnte, nach dem analytischen Nachweis von Holzgeist, den sowohl Möller und Strecker, als ich erbracht haben, noch eines weiteren Beleges für die Unrichtigkeit jener Beobachtung bedurft hätte, so war ein solcher in dieser synthetischen Herstellung der Vulpinsäure gegeben. Man könnte auf den Gedanken kommen, dafs Bolley Pulvinsäure unter den Händen gehabt habe, wenn nicht seine Erwähnung eines sehr niedrigen Schmelzpunktes darthäte, dafs er mit einer unreinen Vulpinsäure gearbeitet hat.

*) Journ. f. prakt. Chem. **93**, 306.

α-Monäthylpulvinsäure, $C_{18}H_{11}O_5 . C_2H_5$.

Ihr Kalisalz wird beim Auflösen von zerriebenem Pulvinsäureanhydrid in weingeistigem Kali erhalten und sie selbst aus der mit Wasser verdünnten Lösung durch Mineralsäuren gefällt. Sie scheidet sich in gelben Flocken ab und kann durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol in ähnlichen, jedoch durchsichtigeren Tafeln von gelber Farbe und dem Schmelzpunkt 127 bis 128° erhalten werden, wie die Vulpinsäure.

Ihre Analyse bestätigte meine Auffassung ihrer Entstehung durch Addition von Alkohol zu Pulvinsäureanhydrid.

I. 0,2210 g Substanz gaben 0,5790 CO_2 und 0,1000 H_2O.
II. 0,2073 g „ „ 0,5420 „ „ 0,0935 „

	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_5$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	71,42	71,45	71,30
H	4,76	5,02	5,01.

Wird die α-Monäthylpulvinsäure für sich über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so geht sie unter Abgabe von Aethylalkohol ganz analog der Vulpinsäure in das Anhydrid der Pulvinsäure über.

α-Pulvinaminsäure, $C_{18}H_{11}NO_4 . NH_2$.

Zu ihrer Darstellung erwärmt man das Lacton der Pulvinsäure mit einem Gemisch von Aceton und wässerigem Ammoniak bis es in Lösung gegangen ist, verhindert die Abscheidung des gebildeten Ammonsalzes durch Verdünnen mit Wasser und fällt die Säure durch Zusatz einer Mineralsäure. Sie scheidet sich in gelben Flocken ab und wird aus heifsem Benzol in monosymmetrischen gelben, anscheinend Krystallbenzol führenden Prismen krystallisirt erhalten, die nach dem Trocknen einen Schmelzpunkt von 220° zeigten und bei der Analyse folgende Zahlen lieferten :

0,1612 g Substanz gaben 0,4162 CO_2 (die Wasserstoffbestimmung verunglückte).

0,3012 g Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 12,7 cbcm N bei 15° und 719 mm Barometerstand (14,0589 mg N).

	Berechnet für $C_{18}H_{13}NO_4$	Gefunden
C	70,35	70,41
H	4,56	4,66.

Isovulpinsäure, $C_{14}H_{11}O_5 . CH_3$.

Dieser zweite, als β-Monomethylpulvinsäure zu bezeichnende saure Aether der Pulvinsäure entsteht als Nebenproduct durch Umlagerung der Vulpinsäure bei deren Ueberführung in Pulvinsäureanhydrid durch Erhitzen über 200°. Der zur Befreiung des Pulvinsäureanhydrids von Beimengungen benutzte Alkohol hinterläfst beim Verdunsten einen braunen harzigen Rückstand, aus dem Sodalösung eine durch Mineralsäuren in gelben Flocken fällbare Säure auszieht, deren Reingewinnung erst durch wiederholtes Kochen mit Thierkohle sowohl ihrer alkoholischen Lösung, als der ihres Natriumsalzes gelungen ist. Hierbei stieg ihr Schmelzpunkt von 105 auf 124°. In reinem Zustand ist sie ein Präparat von grofser Schönheit, indem sie aus Alkohol in grofsen goldglänzenden dünnen Blättern krystallisirt. Leider entsteht sie nur in sehr untergeordneter Menge neben dem Anhydrid der Pulvinsäure und sind die Versuche, sie auf synthetischem Wege zu erhalten, bislang resultatlos geblieben. Die Lösungen ihrer Alkalisalze zeigen einen orangefarbenen Stich und schien es, als ob bei der Ueberführung des neutralen Silbersalzes der Pulvinsäure in ihren Dimethyläther durch Einwirkung von Jodmethyl Isovulpinsäure als Nebenproduct auftrete, indem die zur Reinigung des Aethers verwendete Sodalösung jenen orangefarbenen Stich, der nicht leicht zu verwechseln ist, besafs.

Ihre Analyse ergab folgende Zahlen :

0,1826 g Substanz gaben 0,4725 CO_2 und 0,0779 H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{14}O_5$	Gefunden
C	70,80	70,57
H	4,30	4,74.

Aus dem ganzen Verhalten der Isovulpinsäure geht hervor, dafs sie mit den aus dem Pulvinsäureanhydrid in der angegebenen Weise erhaltbaren sauren Aethern nicht in eine Reihe gehört.

V. *Neutrale Aether der Pulvinsäure.*

Dimethylpulvinsäure, $C_{18}H_{10}O_5.(CH_3)_2$.

Pulvinsäure wird durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die holzgeistige Lösung nicht ätherificirt. Dagegen entsteht Pulvinsäuredimethyläther sowohl aus dem Silbersalz der Vulpinsäure durch Eintritt einer Methylgruppe, als aus dem neutralen Silbersalz der Pulvinsäure durch Eintritt von zwei Methylgruppen beim Behandeln dieser Salze mit einem Gemenge von Jodmethyl und Methylalkohol. Die Aetherbildung und Abscheidung von Jodsilber vollzieht sich unter Wärmeentwicklung. Zur Reingewinnung des Aethers gießt man vom Niederschlag ab und in Sodalösung, aus der sich der Aether in weifsen Flocken abscheidet, die man abfiltrirt und aus Holzgeist krystallisirt. Aus dem letzteren schiefst der Dimethyläther in farblosen kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 138 bis 139° an, deren Analyse folgende Zahlen ergab :

0,1859 g Substanz gaben 0,4878 CO_2 und 0,0784 H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_5$	Gefunden
C	71,43	71,56
H	4,76	4,68.

Wie schon oben erwähnt worden, ist dieses Resultat deshalb von Wichtigkeit, weil aus ihm hervorgeht, dafs das im neutralen Silbersalz gefundene Wasser Krystallwasser ist. Als der Pulvinsäure eigenes Constitutionswasser müfste sich

dieses auch in ihrem Dimethyläther finden und folglich dem letzteren die Zusammensetzung $C_{20}H_{18}O_6$ zukommen.

Ganz analog dem Pulvinsäureanhydrid liefert der Dimethyläther keine Acetylverbindung.

Acetylmethylpulvinsäure, $C_{18}H_{10}O_5 . (C_2H_3O)CH_3$.

Um diese Verbindung, die man auch als acetylirte Vulpinsäure bezeichnen kann, darzustellen, kocht man Vulpinsäure etwa eine Stunde lang mit Essigsäureanhydrid, destillirt das überschüssig angewandte Anhydrid ab und behandelt den beim Erkalten gröfstentheils krystallinisch erstarrenden Rückstand zur Entfernung noch anhaftenden Anhydrids und unveränderter Vulpinsäure mit Sodalösung, worin der neue Körper unlöslich ist. Durch Krystallisation aus heifsem Alkohol erhält man ihn in fast farblosen atlasglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 156°. In dieser Form wurde er mit folgendem Resultat analysirt.

0,1960 g Substanz gaben 0,4985 CO_2 und 0,0827 H_2O.

	Berechnet für $C_{21}H_{16}O_6$	Gefunden
C	69,23	69,36
H	4,39	4,68.

Die Verbindung wird zwar durch anhaltendes Kochen mit wässerigem Ammoniak zu Vulpinsäure verseift, ist aber in Soda unlöslich, was darum auffällt, weil sie durch Acetylirung einer Säure entstanden ist. Es ist nicht anzunehmen, dafs der allgemeinen Regel zuwider die Verbindung durch Acetyliren eines Carboxyls entstanden sei, vielmehr zeigt bei ihrer Entstehung die Vulpinsäure das Verhalten mancher Phenole, die neben ausgeprägt sauren Eigenschaften die Fähigkeit besitzen, Acetylverbindungen zu liefern und dürfte sie demnach ihren sauren Charakter dem Vorhandensein eines Hydroxyls verdanken.

Es wird noch gezeigt werden, dafs in der Vulpinsäure das Methyl an einem Carboxyl sitzt. In der Isovulpinsäure müfste deshalb das andere der zwei Hydroxyle der

Pulvinsäure, also das bei Umwandlung der letzteren Vulpinsäure frei bleibende Hydroxyl durch Methyl gesättigt sein. Die Isovulpinsäure dürfte daher keine Acetylverbindung liefern. Den betreffenden, für die Entscheidung der Constitution der Isovulpinsäure so wichtigen Versuch konnte ich aus dem Mangel an Material, den ich bei der Ausführung meiner Arbeit nur zu oft zu beklagen Veranlassung hatte, nicht anstellen.

Eine willkommene Bestätigung der Annahme, dafs die Vulpinsäure ihre sauren Eigenschaften einem acetylirbaren Hydroxyl verdankt, ergiebt sich dagegen aus der Lactonnatur des Pulvinsäureanhydrids und aus der Aehnlichkeit desselben mit Acetylmethylpulvinsäure in Bezug auf Entstehungsweise und Unlöslichkeit in Alkalien. Bei der Umwandlung der Pulvinsäure in Acetylmethylpulvinsäure durch successive Einführung des Methyl- und des Acetylradicals wird nämlich die Aetherification des Carboxyls und des Hydroxyls von aufsen bewirkt, beim Uebergang in Pulvinsäureanhydrid dagegen vollzieht sich die Aetherification zwischen diesen beiden Gruppen innerhalb des Moleculs.

Uebrigens lassen sich die sauren Eigenschaften des Hydroxyls auch aus der Constitution der Vulpinsäure erklären, wie ich im letzten Kapitel dieser Abhandlung zeigen werde.

§. 2. Reductionsproducte der Pulvinsäure.

Die Armuth des Pulvinsäuremoleculs an Wasserstoff ist eine der hervorragendsten Eigenthümlichkeiten der Säure und war schon Möller und Strecker an ihrem Methyläther, an der Vulpinsäure aufgefallen. Es war daraus auf leichte Reducirbarkeit zu schliefsen, und in der That gelang es mir ohne Mühe, der Pulvinsäure Wasserstoff zu addiren und so zu einer ganzen Reihe von Producten zu gelangen, die als verschie-

dene Stadien eines Reductionsprocesses besonderes Interesse verdienen. Für den Gang der Untersuchung ist dieser Umstand um so wichtiger, als die Pulvinsäure nicht im Stand ist, negative Elemente aufzunehmen.

Die Reductionsproducte bilden als Stadien eines Processes eine Reihe von Körpern, deren Zusammengehörigkeit unter sich und mit der Pulvinsäure nicht nur aus der Zusammensetzung, sondern auch aus der Aehnlichkeit ihrer Eigenschaften und der Fähigkeit, Lactone zu bilden, hervorgeht. Sie entstehen aus der Pulvinsäure in folgender Ordnung :

	Säuren		Lactone
1.	Pulvinsäure	$C_{18}H_{12}O_5$	$C_{18}H_{10}O_4$
2.	Carboxylcorniculars̈äure	$C_{18}H_{14}O_5$	$C_{18}H_{12}O_4$
3.	Corniculars̈äure	$C_{17}H_{14}O_3$	$C_{17}H_{12}O_2$
4.	Dihydrocorniculars̈äure	$C_{17}H_{16}O_3$	$C_{17}H_{14}O_2$
5.	Isodihydrocorniculars̈äure		
6.	Tetrahydrocorniculars̈äure	$C_{17}H_{18}O_3$	$C_{17}H_{16}O_2$
7.	Diphenylbaldrians̈äure	$C_{17}H_{18}O_2$	—

Der Name „Corniculars̈äure“ ist einer der eingangs angeführten synonymen Benennungen der Flechte „Cetraria vulpina“ entlehnt.

Löst man Pulvinsäure in einem Ueberschufs von Ammoniak und fügt zu der kochenden Lösung portionenweise so lange Zinkstaub, als eine herausgenommene Probe durch Säuren noch gelb und nicht gelblichweifs gefällt wird, so entweicht während des fortgesetzten Siedens kohlensaures Ammoniak und in der Lösung findet sich neben Zinkoxyd und Kohlensäure ein Gemenge der oben aufgeführten reducirten Säuren mit noch nicht definirten Substanzen. Auf gradweisen Zusatz von Mineralsäuren entweicht Kohlensäure und es fällt zuerst die Dihydrocorniculars̈äure in krystallinischer Form, später ein zähes fadenziehendes Gemenge von Reductionsproducten nieder.

In dem fadenziehenden Gemenge sind die Körper enthalten, die sich als die am wenigsten hydrogenisirten Reduc-

tionsproducte herausgestellt haben. Die zähe Masse ist in Eisessig löslich. Verdünnt man diese Lösung mit Wasser, so färbt sie sich an der Luft violett und giebt auf Zusatz von Eisenchlorid eine tief violette Flüssigkeit, aus der sich nach einiger Zeit blaue Flocken abscheiden.

Alle Versuche, aus dem Gemenge durch Krystallisation einheitliche Körper zu erhalten, blieben erfolglos, indem jedes Lösungsmittel beim Verdunsten wieder dieselbe zähe Masse zurückliefs. Beim Trocknen bei 130° entwich sehr viel Wasser und es hinterblieb eine bräunlichgelbe glasige Masse, aus der es ebensowenig gelang, krystallisirende Producte zu erhalten.

Ein anderer Weg indessen führte zum Ziel. Es wurde die getrocknete Masse mit Essigsäureanhydrid etwa 1 Stunde lang gekocht und so das Gemenge von Reductionsproducten in deren Anhydride und Acetylverbindungen übergeführt. Diese bildeten nach dem Verjagen des Essigsäureanhydrids einen krystallinisch erstarrenden Rückstand, aus dem die verschiedenen Anhydride isolirt werden konnten. Die Trennung geschah durch Krystallisation aus Alkohol, aus dem die Lactone der Cornicularsäure, der Isodihydrocornicularsäure und der Carboxylcornicularsäure der Reihe nach anschossen, während in den Mutterlaugen ein selbst nach Monaten nicht erstarrendes dickes Oel zurückblieb, das wohl die Acetylverbindungen von Reductionsproducten enthält, die ich nicht fassen konnte. Aus dem ursprünglichen Gemenge wird wahrscheinlich ihre Abscheidung durch Einschlagen einer Methode gelingen, die sich, wie weiter unten auseinandergesetzt, aus dem Studium der Reductionsproducte ergeben hat, die ich jedoch nicht mehr anwenden konnte.

I. *Lacton der Carboxylcornicularsäure,* $C_{18}H_{12}O_4$.

Als das in Alkohol am leichtesten lösliche unter den aus dem zähflüssigen Gemenge erhaltbaren Anhydriden wird es

bei der Trennung durch Alkohol in den letzten Krystallisationen und zwar in Form compacter Krystalle von brauner Farbe erhalten. Seine Reinigung vollzieht sich weniger rasch durch Krystallisation aus Alkohol, als aus heifsem Benzol, das es beim Erkalten in Form langer verfilzter Nadeln von gelber, am Licht heller werdenden Nadeln anschiefsen läfst. Zwei Krystallisationen aus Benzol genügen, um es rein zu erhalten. In diesem Zustand zeigt es den Schmelzpunkt 215° und krystallisirt aus heifsem Alkohol in kurzen dicken Prismen von der Farbe und Fluorescenz des Uranglases.

Seine Analyse ergab folgende Zahlen :

I. 0,1940 g Substanz gaben 0,5259 CO_2 und 0,0726 H_2O.
II. 0,1544 g „ „ 0,4180 „ „ 0,0607 „

	Berechnet für $C_{18}H_{12}O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	73,97	73,93	73,83
H	4,11	4,16	4,36.

Bei der Behandlung mit kohlensauren Alkalien oder mit Ammoniak in der Kälte löst es sich anfangs auf, dann scheiden sich schwerlösliche schimmernde Krystalle des entsprechenden Salzes ab, die durch Säuren den ursprünglichen Körper regeneriren. Erwärmt man das Salz mit kohlensauren oder ätzenden Alkalien, so löst es sich auf und die gelbe Farbe der Lösung verschwindet. Auf Zusatz von Säure fallen jetzt nicht mehr gelbe, sondern weifse Flocken einer neuen Säure, der Cornicularsäure aus. Kochendes Ammoniak veranlafst die Bildung eines schwer löslichen farblosen Ammonsalzes einer gelblichen Säure neben einem anderen Ammonsalz, dessen Lösung beim Verdampfen einen krystallisirten indifferenten Körper hinterläfst. Die Vorgänge bei den Veränderungen, welche Ammoniak bewirkt, habe ich nicht näher studiren können.

Silbersalz. — Werden die in der Kälte entstandenen schwer löslichen Krystalle des Ammonsalzes in einer genü-

genden Menge Wasser gelöst und Silbernitrat zugefügt, so fällt ein krystallinischer Niederschlag von gelber Farbe. Derselbe ist das Silbersalz des Lactons der Carboxylcornicularsäure, wie aus seiner Analyse hervorgeht.

0,0442 g Substanz hinterliefsen 0,0121 Ag.

	Berechnet für $C_{18}H_{11}O_4Ag$	Gefunden
Ag	27,06	27,37.

Die auffällige Zersetzung beim Erhitzen der Alkalisalze des Carboxylcornicularlactons erklärt sich sehr leicht aus der Bildung von Salzen der Cornicularsäure und Kohlensäure. Das gelbe Carboxylcornicularlacton $C_{18}H_{12}O_4$ ist eine Lactonsäure und bildet als solche zunächst gelbe Salze der Zusammensetzung $C_{18}H_{11}O_4M$. Beim Erwärmen mit überschüssigem Alkali wird dann die Lactongruppe gesprengt und es würden Salze der Reihe $C_{18}H_{12}O_5M_2$ entstehen, wenn nicht gleichzeitig Kohlensäure abgespalten würde und so die farblosen Salze der Cornicularsäure $C_{17}H_{13}O_3M$ entstünden.

Die Abspaltung von Kohlensäure beim Erwärmen von carboxylcornicularsauren Alkalisalzen verläuft nach der Gleichung :

$$C_{18}H_{12}O_4 + H_2O = C_{17}H_{14}O_3 + CO_2.$$

Dies erklärt auch das Auftreten von Kohlensäure unter den Producten der Einwirkung von Zinkstaub und Ammoniak auf Pulvinsäure, wenn heifs operirt wird und kann als Beweis für die Existenz von wenigstens einer Carboxylgruppe in der Pulvinsäure gelten.

Da nun aber das Lacton der Carboxylcornicularsäure sich durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das zähflüssige Gemenge von reducirten Säuren bildet, so mufs in dem letzteren die Säure selbst enthalten und deshalb existenzfähig sein. Ihre Darstellung in reinem Zustand dürfte sich daher mit einiger Vorsicht bewerkstelligen lassen.

II. *Cornicularsäure*, $C_{17}H_{14}O_3$.

Cornicularlacton, $C_{17}H_{12}O_2$.

Das Lacton der Cornicularsäure ist in Alkohol schwerer löslich, als das der, wie oben erwähnt, gleichzeitig entstehenden Carboxylcornicularsäure und wird daraus in verästelten gelben, am Licht heller werdenden Nadeln vom Schmelzpunkt 141° erhalten, wobei zu bemerken, dafs seine Trennung von dem Lacton der Isodihydrocornicularsäure erst durch wiederholte Krystallisationen gelingt. Es kann auch aus heifsem Benzol und heifsem Eisessig krystallisirt erhalten werden.

Folgendes sind die bei seiner Analyse erhaltenen Zahlen:

I. 0,2133 g Substanz gaben 0,6421 CO_2 und 0,0914 H_2O.
II. 0,1475 g „ „ 0,4448 „ „ 0,0616 „

	Berechnet für $C_{17}H_{12}O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	82,25	82,09	82,24
H	4,83	4,76	4,64.

Wässerige caustische Alkalien lösen es selbst beim Kochen nicht auf. Seine Verseifung läfst sich indefs in der Weise bewirken, dafs man seine alkoholische Lösung bis zur Vertreibung des Alkohols mit wässeriger Natronlauge kocht. Die Lösung enthält nun Salze der Cornicularsäure.

Cornicularsäure, $C_{17}H_{14}O_3$.

Werden die Lösungen von cornicularsauren Alkalien, die man, sei es aus ihrem Lacton, sei es aus dem der Carboxylcornicularsäure in der angeführten Weise erhält, mit Mineralsäuren versetzt, so scheidet sich die Cornicularsäure in öligen Tröpfchen ab, welche alsbald zu langen farblosen Nadeln erstarren. Beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser, worin sie etwas löslich ist, wird sie in derselben Form erhalten. Aus ihrer Lösung in Benzol krystallisirt sie beim Verdunsten oder auf Zusatz von wenig Ligroïn in farblosen, rosettenförmig

gruppirten Täfelchen, aus Eisessig schiefst sie in glasglänzenden Tafeln vom Schmelzpunkt 123°*) an, mit Alkohol dagegen zerfliefst sie, indem sie, der Pulvinsäure gleich, eine Art lockere Verbindung mit demselben eingeht. Erst nachdem aller Alkohol vertrieben, wird sie wieder krystallinisch.

Ein reines Präparat wurde mit folgendem Resultate analysirt:

0,1764 g Substanz gaben 0,4938 CO_2 und 0,0836 H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{14}O_3$	Gefunden
C	76,69	76,34
H	5,26	5,26.

An sich farblos, geht sie beim Erhitzen für sich unter Wasserverlust in ihr schon beschriebenes gelbes Lacton über. Dagegen gab sie beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid, nachdem ein Ueberschufs des letzteren durch kohlensaures Natron entfernt worden, ein dickflüssiges, nicht krystallisirendes gelbes Oel, welches, seiner Unlöslichkeit in Alkalien nach zu schliefsen, ein Essigsäureadditionsproduct des Lactons vorstellt, ähnlich dem noch zu beschreibenden Körper, den man in analoger Weise aus der Dihydrocornicularsäure erhält. Dieses dicke Oel dürfte wenigstens zum Theil den zähflüssig bleibenden Theil des Productes der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das fadenziehende Gemenge von Reductionsproducten der Pulvinsäure ausmachen und eine ganze Körperklasse repräsentiren, deren Bildung bei einer rationellen Untersuchung der Reductionsproducte der Pulvinsäure unter Umgehung der Behandlung mit Essigsäureanhydrid dadurch zu vermeiden wäre, dafs man die Anhydride einfach durch höheres Erhitzen der Masse für sich herstellte und dann trennte.

---

*) In meiner vorläufigen Mittheilung ist irrthümlicher Weise 115° als Schmelzpunkt angegeben.

Die Cornicularsäure giebt weder eine Farbenreaction mit Eisenchlorid, noch ist es mir gelungen, den Körper zu isoliren, der dem Gemisch von Reductionsproducten die Fähigkeit ertheilt, in einer verdünnten Essigsäurelösung mit Eisenchlorid jene tief violette Färbung zu erzeugen. Auch seine Abscheidung dürfte bei Anwendung der eben vorgeschlagenen Methode auf das Gemenge von Reductionsproducten gelingen, wenn er nicht durch Wasserverlust dabei in Körper übergeht, welche die Eisenchloridreaction nicht mehr zeigen.

Erwärmt man die Cornicularsäure mit Natronlauge und Zinkstaub, so geht sie glatt in die Dihydrocornicularsäure über.

III. *Dihydrocornicularsäure*, $C_{17}H_{16}O_3$.

Entstehung und Eigenschaften.

Wie schon angeführt, ist diese Säure eines der Producte der Reduction von Pulvinsäure mit Zinkstaub und Ammoniak und fällt auf Zusatz von Säuren zuerst und in krystallinischer Form nieder. Es ist gezeigt worden, dafs die Carboxylcornicularsäure und die Cornicularsäure als Stufen der Reduction zur Dihydrosäure zu betrachten sind, indem sie bei Behandlung mit Natronlauge und Zinkstaub in die letztere übergehen. Wenn es sich daher darum handelt, aus Pulvinsäure direct Dihydrocornicularsäure darzustellen, so führt man die in ammoniakalischer Lösung eingeleitete Reduction durch Zusatz von Natronlauge und mehr Zinkstaub und mehrstündiges Kochen weiter und erzielt so eine befriedigende Ausbeute. Die aus der alkalischen Lösung gefällte Säure wird zur Entfernung von Zinkoxyd mit Salzsäure ausgekocht und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, aus dem sie in glasglänzenden farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 134° anschiefst.

Sie wurde mit folgendem Resultat analysirt :

0,1880 g Substanz gaben 0,5240 CO_2 und 0,1053 H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_3$	Gefunden
C	76,12	76,02
H	5,97	6,22.

Dihydrocornicularsäure ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Eisessig und Benzol, schwerlöslich in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroïn. In Alkohol ist sie auch in der Kälte ziemlich löslich, fällt aber auf Zusatz von Wasser in Form langer Nadeln wieder aus. Mit Wasser gekocht läfst sie geringe Mengen in Lösung gehen, die sich beim Erkalten in Form sehr dünner langer farbloser Prismen wieder abscheiden. Sie ist eine einbasische Säure, die mit Alkalien und alkalischen Erden Salze liefert, welche zu Firnissen eintrocknen. Vermengt man die neutrale Lösung ihres Ammonsalzes mit Chlorcalcium, so erhält man eine blumenkohlartige weifse Abscheidung eines Körpers, der als ein Doppelsalz anzusehen ist, indem er sich durch Umkrystallisiren nicht von Chlorcalcium befreien läfst, sondern nach und nach ganz in Lösung geht. Das Blei- und Silbersalz sind amorphe weifse Niederschläge.

Im Silbersalz wurde das Silber bestimmt :

0,0970 g Salz hinterliefsen 0,0284 Ag.

	Berechnet für $C_{17}H_{15}O_3Ag$	Gefunden
C	28,80	29,27.

Die Dihydrocornicularsäure ist eine ungesättigte Säure, welche 2 Atome Wasserstoff aufzunehmen im Stande ist, um die weiter unten beschriebene Tetrahydrocornicularsäure zu liefern.

Mit Brom verbindet sie sich unter Wärmeentwicklung und Bildung einer nicht krystallisirbaren dickflüssigen Substanz, die beim Erwärmen Bromwasserstoff abgiebt und beim Kochen mit Sodalösung einen Geruch nach Phenylacetaldehyd entwickelt, indefs ein in der Soda unlösliches Oel zurückbleibt.

Wird die Dihydrocornicularsäure mit Ammoniak auf etwas über 100° erhitzt, so erhält man bläulichgrün schimmernde,

dabei aber farblose Nadeln eines indifferenten Körpers, in welchem ich das Lactam oder Lactim *) der Säure vermuthe. So einladend die weitere Verfolgung dieser Beobachtungen erschien, so mufste dieselbe doch einstweilen unterbleiben.

Lacton der Dihydrocornicularsäure, $C_{17}H_{14}O_2$.

Wird Dihydrocornicularsäure für sich auf etwa 200° erhitzt, so tritt unter Aufkochen Wasserabspaltung ein, ohne dafs man indessen das Ende des Processes genau ersehen könnte. Im Rückstand findet sich alsdann das Lacton neben dickflüssigen Producten, von denen es durch Krystallisation aus Alkohol getrennt werden kann; nach wiederholtem Umkrystallisiren wird es in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 116 bis 117° erhalten. Auch bildet es sich neben einem anderen noch zu erwähnenden Körper, der das Essigsäureadditionsproduct des Lactons vorstellt, bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Dihydrocornicularsäure.

Das Lacton der Dihydrocornicularsäure ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig, heifsem Alkohol und Schwefelkohlenstoff, wenig in Ligroïn.

Folgende sind die bei seiner Analyse erhaltenen Zahlen:

0,1724 g Substanz gaben 0,5158 CO_2 und 0,0835 H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{14}O_2$	Gefunden
C	81,60	81,59
H	5,60	5,38.

Das Lacton wird von wässerigen Alkalien nicht gelöst. Um es in die Säure zurückzuverwandeln, kocht man seine alkoholische Lösung mit verdünnter Natronlauge bis aller Alkohol verjagt ist und fällt alsdann mit Salzsäure.

Die Begründung seiner Lactonnatur und seine Entstehungsweise aus der Dihydrocornicularsäure ist weiter unten bei

*) Vgl. Baeyer und Oeconomides, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 2102.

der Besprechung der Constitution der Dihydrocornicularsäure entwickelt.

Methyläther der Dihydrocornicularsäure, $C_{17}H_{15}O_3 . CH_3$.

Er wurde zuerst durch Reduction von Vulpinsäure mit Zinkstaub in eisessigsaurer Lösung in der Wärme und in ammoniakalischer Lösung in der Kälte erhalten. Aus der farblos gewordenen Eisessiglösung wird er durch Wasser in Flocken gefällt. Wurde die Vulpinsäure in ammoniakalischer Lösung kalt reducirt, so war die Abscheidung des Dihydrocornicularsäuremethyläthers in weifsen Flocken beobachtbar. Er mufste alsdann dem unangegriffen gebliebenen und zuvor getrockneten Zinkstaub durch Alkohol entzogen werden.

Der Methyläther wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und so in farblosen, derben, monosymmetrischen Prismen vom Schmelzpunkt 67 bis 68° erhalten, deren Analyse mit folgendem Resultat ausgeführt wurde.

I. 0,1848 g Substanz gaben 0,5198 CO_2 und 0,1096 H_2O.
II. 0,1505 g „ „ 0,4200 „ „ 0,0893 „

	Berechnet für $C_{18}H_{18}O_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	76,59	76,71	76,10
H	6,38	6,58	6,59.

Um den Methyläther als solchen zu identificiren, habe ich ihn sowohl durch Alkalien zu Dihydrocornicularsäure verseift, als auch aus deren Silbersalz durch Einwirkung von Jodmethyl synthetisch und von genau denselben Eigenschaften dargestellt. In ihm und folglich auch in der Vulpinsäure steht daher das Methyl an einer Carboxylgruppe.

Die Entstehung des Dihydrocornicularsäuremethyläthers durch Reduction von Vulpinsäure ist deshalb interessant, weil dabei die mit Methyl verbundene Carboxylgruppe intact bleibt, während mit der Wasserstoffaddition eine Kohlensäureabspal-

tung zugleich verläuft und das entstehende Product keine sauren Eigenschaften mehr besitzt :

$$C_{18}H_{11}O_5 . CH_3 + 2H_2 = C_{17}H_{15}O_3 . CH_3 + CO_2.$$

Essigsäureadditionsproduct des Lactons der Dihydrocornicularsäure.

Da die Dihydrocornicularsäure ein Lacton liefert, so war zu erwarten, dafs ihr Methyläther sich acetyliren liefse. Es gelang indessen selbst beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 180° nicht, eine Acetylverbindung darzustellen. Einigermafsen befremdlich war es daher, dafs die Dihydrocornicularsäure beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid neben ihrem Lacton noch einen Körper lieferte, der die moleculare Zusammensetzung einer acetylirten Dihydrocornicularsäure besitzt, aber nicht deren Eigenschaften. Seine Unlöslichkeit in Alkalien verräth die Lactonnatur und die Analyse zeigte, dafs er die Zusammensetzung eines Essigsäureadditionsproducts des gleichzeitig entstehenden Lactons besitzt :

0,1736 g Substanz gaben 0,4659 CO_2 und 0,0922 H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{18}O_4$	Gefunden
C	73,54	73,19
H	5,80	5,90.

Die Verbindung $C_{17}H_{14}O_2 + C_2H_4O_2$ ist leichter löslich in Alkohol als das einfache Lacton und krystallisirt beim langsamen Verdunsten der Lösung in glashellen Prismen vom Schmelzpunkt 98 bis 99°. An Beständigkeit steht sie dem einfachen Lacton nicht nach.

Spaltungen der Dihydrocornicularsäure (α-) durch Kalihydrat in Phenylbernsteinsäure und Toluol.

Beim Eindampfen von Dihydrocornicularsäure mit überschüssiger Kalilauge in einem mit geeigneter Kühlvorrichtung verbundenen Silbertiegel (ich pflegte zu diesem Zweck die

obere Hälfte eines in die Oeffnung passenden und in der Mitte des Bauches zerschnittenen Kölbchens einzukitten und dessen Hals mit einem Kühler zu verbinden) beobachtet man, sobald die Concentration einen gewissen Grad erreicht hat, die Ausscheidung einer dicklichen Flüssigkeit, in der ich das basische Kalisalz vermuthe. Erhitzt man weiter, so bläht sich die Schmelze plötzlich auf und es entweicht Toluol mit den Wasserdämpfen, worauf der Tiegelinhalt erstarrt. Damit die Umsetzung eine vollständige werde, wiederholt man nach Zusatz von geringen Mengen Wasser die Operation des Eindampfens so lange, bis sich kein Salz mehr abscheidet, kein Aufblähen mehr stattfindet und die Masse ruhig schmilzt. Auf dem Destillat schwimmt alsdann ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel, das bei einem Barometerstand von 716 mm den Siedepunkt 107 bis 110° zeigte und sich an allen seinen Eigenschaften als Toluol zu erkennen gab. In der Schmelze ist eine neue Säure enthalten, die man nach dem Erkalten und Auflösen in Wasser durch Salzsäure in Freiheit setzen und mit Aether ausziehen kann. Sie bleibt beim Verdunsten der Auszüge in blumenkohlartigen Massen zurück und wurde als Phenylbernsteinsäure erkannt.

Phenylbernsteinsäure, $C_{10}H_{10}O_4$, *aus Dihydrocorniculars äure.*

Reinigt man die aus der Schmelze gewonnene Säure durch Kochen ihrer wässerigen Lösung mit reiner Thierkohle, so scheidet sie sich aus der filtrirten Lösung beim Erkalten nicht mehr wie zuvor in Warzen von niedrigerem Schmelzpunkt, sondern in rosettenförmig vereinigten, kurzen spitzen farblosen Nädelchen vom Schmelzpunkt 167° ab.

0,1901 g Substanz gaben 0,4301 CO_2 und 0,0875 H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4$	Gefunden
C	61,86	61,70
H	5,15	5,11.

Die Phenylbernsteinsäure ist sehr schwer löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Benzol und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

Ihre Salze mit Blei und Silber sind unlösliche, weifse Niederschläge. Das Calciumsalz fällt beim Kochen ihrer ammoniakalischen Lösung mit Chlorcalcium wasserfrei aus. Einer wasserhaltigen Form ist weiter unten gedacht.

Ein aus dem Ammonsalz der Phenylbernsteinsäure durch Zusatz von Silbernitrat erhaltenes Silbersalz gab bei der Analyse folgende Zahlen :

0,2208 g Salz hinterliefsen 0,1160 Ag.

	Berechnet für $C_{10}H_8O_4Ag_2$	Gefunden
Ag	52,94	52,53.

Für sich oder mit Essigsäureanhydrid erhitzt liefert die Phenylbernsteinsäure ein Anhydrid in Form einer alsbald krystallinisch erstarrenden zähen Masse. Es wurde nicht weiter gereinigt und sein Schmelzqunkt zwischen 45 und 50° liegend gefunden. Es ist leicht löslich in den meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln, nicht in kaltem Wasser und wird von Sodalösung zu Salzen der Säure gelöst.

Der Umstand, dafs in der Vulpinsäure keine Phenylreste mit mehr als einer Seitenkette enthalten sind, sowie die Fähigkeit der aus der Dihydrocornicularsäure durch Schmelzen mit Kali erhaltenen Säure, beim Erhitzen nicht wie die Malonsäuren ein Carboxyl abzuspalten, sondern wie alle Bernsteinsäuren ein Anhydrid zu liefern, charakterisirten sie bei ihrer Zusammensetzung a priori als Phenylbernsteinsäure, was durch die Bildung eines unlöslichen Calciumsalzes bestätigt wurde. Es gelang durch die Synthese der Phenylbernsteinsäure den Nachweis der Richtigkeit dieser Annahme zu erbringen.

Synthetische Phenylbernsteinsäure, $C_{10}H_{10}O_4$.

Sie wurde unter Anwendung der Conrad'schen Reaction aus Malonsäureäther hergestellt und zwar durch Einwirkung

von Phenylchloressigsäureäthyläther (Siedepunkt 245 bis 250° bei 416 mm Barometerstand) auf Natriummalonsäureäther und Verseifen des entstandenen Products. Die in der gewöhnlichen Weise durch Ansäuern und Ausschütteln mit Aether erhaltene Phenylcarboxylbernsteinsäure erwies sich leicht löslich in heifsem Wasser und schied sich daraus beim Erkalten in farblosen Krystallen ab. Ohne sie weiter zu reinigen, wurde die bei 191° unter Abgabe von Kohlensäure schmelzende Säure*) erhitzt, bis kein Aufschäumen mehr zu bemerken war, der Rückstand in Soda gelöst und aus der Lösung die Phenylbernsteinsäure in derselben Weise abgeschieden und gereinigt, wie schon bei der aus Dihydrocornicularsäure erhaltenen erläutert wurde.

Die so erhaltene Phenylbernsteinsäure zeigte denselben Schmelzpunkt 167°, dieselben Löslichkeitsverhältnisse, sowie dieselbe Fähigkeit, ein Anhydrid und auch ein unlösliches Kalksalz zu bilden, wie die aus der Dihydrocornicularsäure

---

*) Bei einer Verseifung wurden nur geringe Mengen der bei 191° schmelzenden Phenylcarboxylbernsteinsäure erhalten. Es trat dafür Phenylbernsteinsäure auf; ein Umstand, der sehr leicht dahin zu erklären ist, dafs bei der Verseifung des Aethers der dreibasischen Säure diejenige Carboxylgruppe mit abgespalten wurde, welche die Phenylcarboxylbernsteinsäure auch beim Erhitzen für sich verliert.

Die Synthese der Phenylbernsteinsäure wird durch folgende Schemata versinnlicht:

$$\begin{array}{l} CH.NaCO_2C_2H_5 \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{array} + C_6H_5.CHCl.CO_2C_2H_5 = \begin{array}{l} C_6H_5.CH.CO_2.C_2H_5 \\ | \\ CH.CO_2C_2H_5 \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{array} + NaCl,$$

nach der Verseifung des entstandenen Aethers:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.CO_2H \\ | \\ CH.CO_2H \\ | \\ CO_2H \end{array} = CO_2 + \begin{array}{l} C_6H_5.CH.CO_2H. \\ | \\ CH_2CO_2H \end{array}$$

stammende. Auch ihre Analyse lieferte Zahlen, die mit dieser Theorie übereinstimmen.

0,1695 g Substanz gaben 0,3855 CO_2 und 0,0784 H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4$	Gefunden
C	61,86	62,02
H	5,15	5,12.

Kalksalze der Phenylbernsteinsäure.

Die Phenylbernsteinsäure theilt mit anderen Bernsteinsäuren die Fähigkeit, schwerlösliche Kalksalze zu liefern, deren Krystallwassergehalt je nach der Temperatur, bei der sie gebildet werden, verschieden ist, indem ihr in der Kälte dargestelltes Kalksalz zwei Molecule, hingegen das aus der heifsen Lösung gefällte kein Krystallwasser enthält.

Wasserhaltiges Kalksalz, $C_{10}H_8O_4Ca + 2\,H_2O$, wird beim Vermischen von kalten Lösungen des Ammonsalzes und von Chlorcalcium abgeschieden. War die Lösung verdünnt, so krystallisirt es erst nach einiger Zeit aus. Zum Zweck der Bestimmung des Krystallwassergehaltes wurde bei 120° getrocknet. Für die des Calciums wurde mit Schwefelsäure verdampft, geglüht und der zurückbleibende schwefelsaure Kalk gewogen.

0,2956 g Substanz verloren 0,0393 H_2O.

0,1555 g bei 120° getrocknetes Salz gaben 0,0907 $CaSO_4$.

	Berechnet für $C_{10}H_8O_4Ca + 2\,H_2O$	Gefunden
H_2O	13,43	13,29.

	Berechnet für $C_{10}H_8O_4Ca$	Gefunden
Ca	17,24	17,15.

Das *krystallwasserfreie Kalksalz,* $C_{10}H_8O_4Ca$, fällt selbst aus verdünnten Lösungen des Ammonsalzes beim Kochen mit Chlorcalciumlösung als weifses Pulver nieder. Das lufttrockene Salz verlor bei 120° nur 0,18 pC. Wasser.

Ein Kalksalz der aus Dihydrocornicularsäure bereiteten

Phenylbernsteinsäure, das in der Wärme erhalten wurde, zeigte sich ebenfalls krystallwasserfrei :

0,0895 g Substanz gaben 0,0523 $CaSO_4$.

	Berechnet für $C_{10}H_8O_4Ca$	Gefunden
Ca	17,24	17,18.

b) *Spaltung der Dihydrocornicularsäure durch Kalkhydrat.*

Während die Einwirkung der concentrirten Kalilauge auf die Dihydrocornicularsäure eine tief greifende Zersetzung veranlafst, erhält man bei der Destillation derselben Säure mit Kalkhydrat ein Keton, das sich nur durch den Mindergehalt einer Carboxylgruppe von der Säure unterscheidet und ein diphenylirtes Methyläthylketon vorstellt. Es treten dabei noch Nebenproducte auf, welche die Reingewinnung durch fractionirte Destillation so sehr erschwerten, dafs davon abgesehen werden mufste. Das erhaltene Oel ging zwischen 324 und 336° über und besafs den Geruch des Dibenzylketons, von dem es sich aber dadurch unterschied, dafs es weder zum Erstarren zu bringen war, noch das bei der Oxatolylsäure zu beschreibende krystallinische Cyanhydrin lieferte, als es der Einwirkung von nascirender Blausäure ausgesetzt wurde.

Das diphenylirte Methyläthylketon,

$$C_6H_5 . CH_2 . CO . CH_2 . CH_2 . C_6H_5,$$

ist bis jetzt noch nicht beschrieben worden. Ich habe deshalb phenylessigsauren Kalk mit einem Ueberschufs von hydrozimmtsaurem Kalk destillirt und das erhaltene Keton fractionirt, um ein Material zu gewinnen, womit ich mein Product aus Dihydrocornicularsäure vergleichen konnte. In der That zeigte die zwischen 324 und 336° übergehende Fraction die vollkommenste Uebereinstimmung in Geruch und Verhalten mit dem aus der Dihydrocornicularsäure erhaltenen Keton. Die Identität der beiden wird dadurch sehr wahrscheinlich gemacht.

IV. *Lacton der Isodihydrocornicularsäure,* $C_{17}H_{14}O_2$.

Wie schon oben erwähnt, steht dieser Körper in Bezug auf Löslichkeit in der Mitte zwischen den ihn begleitenden zwei Lactonen, dem der Carboxylcornicularsäure und dem der Cornicularsäure. Er krystallisirt aus Alkohol in farblosen, am Licht gelb werdenden Nadeln vom Schmelzpunkt 102 bis 105°. Die Analyse ergab folgende Zahlen :

0,1740 g Substanz gaben 0,5211 CO_2 und 0,0928 H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{14}O_2$	Gefunden
C	81,60	81,67
H	5,60	5,86.

Die erhaltene Menge war zu gering, um eine eingehendere Untersuchung zuzulassen.

V. *Tetrahydrocornicularsäure.*

Wird die Dihydrocornicularsäure in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam behandelt und durch fortgesetzten allmählichen Zusatz von Schwefelsäure das entstehende Natron abgestumpft, so fällt nach mehrstündiger Einwirkung auf Zusatz von Mineralsäuren nicht mehr die krystallinische Dihydrocornicularsäure, sondern ein dickflüssiges, farbloses Oel nieder, das unmittelbar nach der Ausfällung noch in Soda löslich ist, nach dem Stehen aber oder nach einmaligem Aufkochen darin unlöslich wird, indem die Säure in ihr Lacton übergeht.

Lacton der Tetrahydrocornicularsäure.

Die Säure konnte nicht krystallisirt erhalten werden, wohl aber ihr Lacton, nachdem man dieses durch Erwärmen mit Sodalösung von anhaftender Säure befreit und seine ätherische Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen hatte. Es schofs alsdann in durchsichtigen, farblosen, flachen, weichen, blätterigen Nadeln oder zugespitzten Prismen an und wurde nach wiederholten Krystallisationen vom Schmelzpunkt 69 bis

71° erhalten. Die Mutterlaugen sind so dickflüssig und haften so sehr an den wallrathähnlich weichen Krystallen, dafs diese anfangs den Schmelzpunkt 53° zeigten, ohne deshalb bei der Analyse schlechte Zahlen zu ergeben:

I. 0,1491 g Substanz (Schmelzpunkt 53°) gaben 0,4406 CO_2 und 0,0849 H_2O.

II. 0,1300 g Substanz (Schmelzpunkt 69 bis 71°) gaben 0,3860 CO_2 und 0,0737 H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	80,95	80,59	80,97
H	6,34	6,32	6,29.

Das Lacton der Tetrahydrocornicularsäure zerfliefst mit Alkohol und ist sehr leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroïn, unlöslich in kaltem, etwas löslich in heifsem Wasser.

Es besitzt einen angenehmen, jedoch nur schwachen hyacinthartigen Geruch.

Wie schon aus seiner Zusammensetzung hervorgeht, ist es ein ächtes Lacton einer gesättigten Säure und darf diphenylirtes Valerolacton genannt werden.

Ganz wie die schon beschriebenen Lactone der ungesättigten Säuren, mit denen es den Aufbau der Kohlenstoffatome gemein hat, ist es unlöslich in wässerigen Alkalien und mufs in einem mit Wasser mischbaren Medium gelöst sein, um durch Alkalien in die Säure übergeführt zu werden.

Die ungesättigten Pulvin-, Cornicular- und Dihydrocornicularsäuren bedürfen einer hohen Temperatur, um in Lactone überzugehen, während die Tetrahydrocornicularsäure von selbst Wasser verliert und in Lacton verwandelt wird.

Geringe Mengen Tetrahydrocornicularsäure entstehen auch neben Dihydrocornicularsäure bei der Reduction von Pulvinsäure mit Zinkstaub und Natronlauge und sind, Dank ihrer Ueberführbarkeit in das in Alkalien unlösliche Lacton, von den

anderen Reductionsproducten leicht zu trennen, die erst bei hoher Temperatur in die unlöslichen Lactone verwandelt werden.

Der Reduction des Diphenylvalerolactons zu Diphenylbaldriansäure stellten sich grofse Schwierigkeiten in den Weg, die nur durch Aufwand gröfserer Mengen Materials zu beseitigen sein dürften. Die Reduction gelingt bei Anwendung von Jodphosphor und Jodwasserstoff und es konnte die Diphenylbaldriansäure neben einer jodhaltigen Säure als dickflüssiges farbloses Oel in geringer Menge erhalten werden.

VI. *Constitution der Reductionsproducte.*

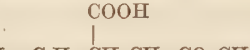
Unter den Reductionsproducten der Pulvinsäure besitzt die *Dihydrocornicularsäure* deshalb erhöhtes Interesse, weil ihre genau verfolgbare Spaltungsfähigkeit einen Einblick in ihre Constitution ermöglichte, der sich Dank ihres nahen Zusammenhanges durch die intermediären Reductionsproducte mit der Pulvinsäure auch auf die Constitution der letzteren erstreckt.

Zur richtigen Interpretation der Spaltung der Dihydrocornicularsäure in Phenylbernsteinsäure und Toluol ist es erforderlich, sich an das Zerfallen der Pulvinsäure in 2 Mol. Phenylessigsäure und 1 Mol. Oxalsäure zu erinnern. Es geht nämlich aus demselben hervor, dafs in der Pulvinsäure an die zwei Kohlenstoffatome, welche wir in den Methylenresten der austretenden 2 Mol. Phenylessigsäure wiederfinden, kein Sauerstoff, wohl aber je eine Carboxylgruppe gebunden ist. Eine analoge Anordnung aber mufs in der um ein Carboxyl ärmeren und um den angelagerten Wasserstoff reicheren Dihydrocornicularsäure herrschen. In Folge dessen läfst diese sich nur als Phenylbernsteinsäure auffassen, in welcher von der mit dem Phenylrest nicht an demselben Kohlenstoffatom stehenden Carboxylgruppe entweder der Carbonylsauerstoff durch

das zweiwerthige Benzyliden, oder das Hydroxyl durch das einwerthige Benzyl ersetzt ist.

Diese zwei Möglichkeiten finden ihren Ausdruck in den Formeln :

$$\text{I.}\quad C_6H_5\text{-}\overset{\overset{COOH}{|}}{CH}\text{-}CH_2\text{-}\overset{\overset{OH}{|}}{C}\text{=}CH\text{-}C_6H_5;$$



$$\text{II.}\quad C_6H_5\text{-}\overset{\overset{COOH}{|}}{CH}\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5.$$

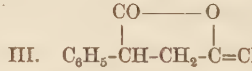
In beiden nimmt die Carboxylgruppe die α-, das übrige Sauerstoffatom die γ-Stellung ein.

Die Spaltung der Säure verläuft unter Wasseranlagerung und Bildung von Toluol und Phenylbernsteinsäure nach dem Schema :

$$+\ H_2O = C_6H_5\text{-}\overset{\overset{COOH}{|}}{CH}\text{-}CH_2\text{-}\overset{\overset{OH}{|}}{C}O + CH_3\text{-}C_6H_5,$$

und läfst beide Formeln zu.

Formel I. scheint eine Bestätigung in dem Umstand zu finden, dafs die Dihydrocornicularsäure für sich oder mit Essigsäureanhydrid erhitzt ein in wässerigen Alkalien unlösliches Lacton liefert, dem man den Namen eines Diphenyloxyangelicalactons und nur die Formel



$$\text{III.}\quad C_6H_5\text{-}\overset{\overset{CO\text{——}O}{|}}{CH}\text{-}CH_2\text{-}\overset{\overset{|}{|}}{C}\text{=}CH\text{-}C_6H_5$$

beilegen kann; allein Formel I steht im Widerspruch mit dem von Erlenmeyer*) aufgestellten Satz, nach welchem alle tertiären Alkohole, in welchen zwei Affinitäten des Radicals $\overset{\cdots}{C}OH$ durch zwei Affinitäten eines Kohlenstoffatoms gesättigt sind, in Ketone übergehen. Hiernach kann die Dihydrocornicularsäure höchstens im Entstehungszustande Formel I besitzen.

Formel II wird nun thatsächlich bewiesen dadurch, dafs

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 309.

der Methyläther der Dihydrocornicularsäure sich nicht acetyliren läfst. Was a priori so unwahrscheinlich klingt, dafs die Bildung des Lactons von Formel III unter Verwandlung der $-CO-CH_2-$Gruppe in die $-C(OH)=CH-$Gruppe vor sich geht, wird durch das Entstehen des Essigsäureadditionsproducts des Lactons neben dem Lacton bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Säure leicht erklärlich. Der Carbonylsauerstoff in Formel II ist nämlich gleichwerthig mit zwei Hydroxylen und die Gruppe $-CO-CH_2-$ mit der Gruppe $-C(OH)_2-CH_2-$. Das Essigsäureadditionsproduct des Dihydrocornicularlactons entsteht durch Acetylirung des einen Hydroxyls und Condensation des anderen mit der Carboxylgruppe zur Lactonbindung, wie seine Formel zeigt :

$$\text{IV.}\quad \begin{array}{l} \qquad\quad CO\text{———}O \quad OC_2H_3O \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\quad | \;\diagup \\ C_6H_5\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}C\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5. \end{array}$$

Das hier acetylirte Hydroxyl tritt bei der Entstehung des einfachen Lactons von Formel III mit Wasserstoff vom benachbarten Kohlenstoffatom als Wasser aus, so dafs das übrig bleibende, nun an einem tertiär gebundenen Kohlenstoff sitzende mit der Carboxylgruppe sich condensiren kann.

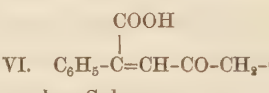
Nennt man die Dihydrocornicularsäure eine Ketonsäure, so ist die *Tetrahydrocornicularsäure* die entsprechende Alkoholsäure. Während jene erst bei erhöhter Temperatur Wasser verliert, geht die Verwandlung dieser in ihr Lacton von selbst vor sich. Dem Lacton der Tetrahydrocornicularsäure kommt die Formel zu :

$$\text{V.}\quad \begin{array}{l} \qquad\quad CO\text{———}O \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5. \end{array}$$

Der oben erbrachte Beweis für die Stellung des Sauerstoffs in der Dihydrocornicularsäure gilt auch für die γ-Stellung des Hydroxyls in der Tetrahydrocornicularsäure und läfst über die Aechtheit der Lactonnatur der Anhydride beider Säuren keinen Zweifel übrig.

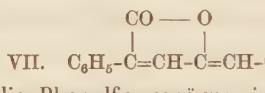
Ueber die Constitution der Isodihydrocornicularsäure enthalte ich mich, meine Vermuthung auszusprechen.

Aus Formel II der Dihydrocornicularsäure läfst sich für die *Cornicularsäure* nur die Constitution :



VI. $C_6H_5\text{-}C(COOH)=CH\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5$,

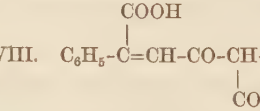
und für ihr Lacton das Schema :



VII. $C_6H_5\text{-}C(CO\text{—}O)=CH\text{-}C(O)=CH\text{-}C_6H_5$

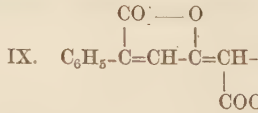
ableiten, denen die Phenylfumarsäure in derselben Weise zu Grunde liegt, wie die Phenylbernsteinsäure der Dihydrocornicularsäure resp. ihrem Lacton.

Die *Carboxylcornicularsäure* entsteht aus der Pulvinsäure durch so gelinde Reduction, dafs sie die beiden Carboxylgruppen in derselben Weise gebunden enthalten mufs wie diese, das heifst nach dem oben Gesagten in den zwei α-Stellungen vom Phenylreste aus. Zieht man noch den Umstand mit in Betracht, dafs sie unter Kohlensäureverlust glatt in Cornicularsäure übergeht, so bleibt für sie nur eine Formel übrig :



VIII. $C_6H_5\text{-}C(COOH)=CH\text{-}CO\text{-}CH(COOH)\text{-}C_6H_5$,

woraus sich für ihr Lacton das Schema :



IX. $C_6H_5\text{-}C(CO\text{—}O)=CH\text{-}C(O)=CH\text{-}C_6H_5$ (COOH)

ergiebt.

§. 3. Oxydation der Pulvinsäure.

Fügt man zu einer verdünnten kalten Lösung von Pulvinsäure in Natronlauge so lange eine Lösung von Permanganat in kleinen Mengen, bis die Flüssigkeit dauernd röthlich erscheint und entfärbt mit Alkohol, so finden sich nach dem

Abfiltriren des Hyperoxyds in der alkalischen Lösung Phenylglyoxylsäure und Oxalsäure. Die letztere wurde durch ihr in Essigsäure unlösliches Kalksalz nachgewiesen, während die erstere sich durch Ausschütteln mit Aether und Verdunsten der Auszüge als syrupöse zerfliefsliche, unter dem Exsiccator über Schwefelsäure krystallinisch erstarrende Masse gewinnen liefs, die auf dem Wasserbad zusammenschmolz und mit Benzol und Schwefelsäure die von Claisen*) angegebene Reaction gab.

Geht man mit dem Zusatz von Permanganat nicht so weit, so entstehen intermediäre, schwerer lösliche Oxydationsproducte, auf deren nähere Untersuchung ich nicht eingehen konnte.

Die Oxydation der Pulvinsäure zu Phenylglyoxylsäure und Oxalsäure steht im Einklang mit der Spaltung der Pulvinsäure in Phenylessigsäure und Oxalsäure beim Kochen mit Barythydrat.

§. 4. Oxatolylsäure, $C_{16}H_{16}O_3$.

Ehe ich, fufsend auf den Resultaten der Untersuchung der Reductionsproducte, ein Bild der Constitution der Vulpinsäure entwerfe, mufs ich der Versuche Erwähnung thun, welche die Identität der Oxatolylsäure mit der bis dahin unbekannten Dibenzylglycolsäure zur Erkenntnifs gebracht haben. Es kann alsdann ihre Entstehungsweise mit Hülfe der Atomstructur der Vulpinsäure erklärt werden.

Unter den von Möller und Strecker erhaltenen Zersetzungsproducten der Vulpinsäure war die Oxatolylsäure dasjenige, dessen Constitution jene Forscher unaufgeklärt liefsen, indem sie sich darauf beschränkten, ihre Einwerthigkeit festzustellen und in ihr auf Grund ihrer Spaltung in Toluol und

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1505.

Oxalsäure ein Homologes der Benzylsäure zu vermuthen. Sie überliefsen es weiteren Versuchen, die Analogie dieser Zersetzung mit derjenigen von Benzilsäure darzuthun.

Da nun seitdem von Jena*) gezeigt worden ist, dafs die Benzilsäure unter dem Einflufs starker Alkalien nicht in Benzol und Oxalsäure zerfällt, sondern Benzhydrol und Kohlensäure liefert, so war der Vermuthung von Möller und Strecker der Boden entzogen.

1) *Verhalten der Oxatolylsäure.*

Ich recapitulire, dafs die Oxatolylsäure neben Kohlensäure und Holzgeist auftritt, wenn man Vulpinsäure mit verdünnter Kali- oder Natronlauge (1,05 bis 1,10 spec. Gewicht) kocht und zwar nach der Gleichung :

$$C_{19}H_{14}O_5 + 3\,H_2O = C_{16}H_{16}O_3 + 2\,CO_2 + CH_4O.$$

Selbstredend verläuft die Zersetzung der Pulvinsäure $C_{18}H_{12}O_5$ in analoger Weise, ohne dafs dabei Holzgeist aufträte. Ferner wiederhole ich, dafs die Oxatolylsäure beim Kochen mit concentrirter Kalilauge in Toluol und Oxalsäure gespalten wird, wie dies das Schema :

$$C_{16}H_{16}O_3 + H_2O = 2\,C_7H_8 + C_2H_2O_4$$

veranschaulicht.

Die Angaben von Möller und Strecker ergänzend, kann ich den Schmelzpunkt zu 156 bis 157° (statt 154°), sowie den Umstand angeben, dafs man sie zur Reinigung besser aus Benzol als aus Alkohol krystallisirt, indem sie in ersterem in der Kälte schwerer löslich ist. Aus der heifsen Benzollösung schiefst sie in langen verfilzten seideglänzenden Nadeln an.

Natriumamalgam übt keine Wirkung auf die Oxatolylsäure aus.

---

*) Ann. Chem. **155**, 79.

Concentrirte Jodwasserstoffsäure läfst sie bei 160° unverändert. Bei höherer Temperatur tritt zwar Reduction, zugleich aber auch Kohlensäureabspaltung und die Bildung eines Kohlenwasserstoffs ein, den ich nicht näher untersucht habe. Nur einmal war neben dem Kohlenwasserstoff wenig einer unlöslichen krystallisirenden und auf dem Wasserbad schmelzenden Säure erhalten worden, in der wohl Dibenzylessigsäure vorlag.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte unter Gasentwicklung und Bildung eines farblosen Oels auf die Oxatolylsäure ein.

Monophosphat der Oxatolylsäure, $C_{16}H_{15}O_3 . PO_3H_2$.

Um das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in der Oxatolylsäure nachzuweisen, wurde zunächst versucht, an ihrer Stelle Chlor in das Molecul einzuführen. Wird sie zu diesem Zweck mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad behandelt und die Reactionsmasse in Wasser gegossen, so findet sich in der Lösung neben ausgeschiedener Oxatolylsäure eine in Wasser leicht lösliche und daraus in glasglänzenden farblosen klinorhombischen Prismen anschiefsende Säure, doch enthält dieselbe kein Chlor, sondern stellt den Phosphorsäureäther der Oxatolylsäure vor, wie eine Bestimmung der darin enthaltenen Phosphorsäure lehrte :

0,1233 g Substanz gaben 0,0411 $M_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_{16}H_{17}PO_6$	Gefunden
P	9,19	9,30.

Das Phosphat löst sich in Alkohol und in Aether auf. Für sich erhitzt, schmilzt es unter stürmischer Gasentwicklung (CO_2?) bei 160°. Der Rückstand löst sich zum Theil in Wasser, zum Theil besteht er aus einem dickflüssigen farblosen Oel, das mit Wasserdämpfen flüchtig ist.

Die Entstehung des Phosphorsäureäthers beweist das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in der Oxatolylsäure, was dadurch bestätigt wird, dafs Essigsäureanhydrid die Bildung einer noch zu beschreibenden acetylirten Säure veranlafst.

2) *Synthese der Dibenzylglycolsäure und Identificirung mit Oxatolylsäure.*

Wenn es auch ausgeschlossen war, dafs die Oxatolylsäure ein Homologes der Benzilsäure in dem Sinne von Möller und Strecker, also eine Ditolylglycolsäure ist, so blieb doch die Möglichkeit, dafs sie als Dibenzylglycolsäure ein Homologes der Benzilsäure in anderem Sinn vorstellt und dem entsprechend den Namen *Oxabenzylsäure* verdient hätte. Der Versuch hat meine Voraussetzung bestätigt, indem es gelang, die Dibenzylglycolsäure durch Anlagerung von Blausäure an Dibenzylketon und Verseifen des so erhaltenen Cyanhydrins darzustellen und mit der Oxatolylsäure zu identificiren.

Nitril der Dibenzylglycolsäure, $(C_6H_5 . CH_2)_2 : COH . CN$.

Es wird nach der Methode dargestellt, welche Wislicenus und Urech*) zur Gewinnung von Acetoncyanhydrin verwendeten. Man zerreibt äquivalente Mengen Cyankalium und Dibenzylketon zusammen in einem Mörser und fügt unter fortgesetztem Reiben der immer trockner werdenden Masse tropfenweise die berechnete Menge Chlorwasserstoff in Form von rauchender Salzsäure hinzu. Das resultirende Product wird mit heifsem Wasser ausgezogen, um das Chlorkalium zu entfernen und das unlösliche Nitril aus Alkohol umkrystallisirt. Nach drei Krystallisationen wird es in Form farbloser flacher Rhomben erhalten, die sich durch ihren Glasglanz und das

*) Ann. Chem. **164**, 255.

prachtvolle Interferenzbild auszeichnen, das sie unter dem Polariskope zeigen.

0,2195 g Substanz gaben 0,6511 CO_2 und 0,1252 H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{15}NO$	Gefunden
C	81,01	80,89
H	6,32	6,33.

Für sich erhitzt erweicht das Nitril bei 110° und verflüssigt sich bei 113° unter Aufkochen und Spaltung in Blausäure und Dibenzylketon. Beim Kochen mit alkalischen Laugen erfährt es dieselbe Zersetzung.

Concentrirte Salzsäure ist selbst bei Wasserbadtemperatur ohne Wirkung auf das Cyanhydrin, während Schwefelsäure tiefergehende Zersetzung hervorruft.

Die Verseifung vollzieht sich indessen, wenn man das Nitril mit concentrirter Salzsäure im Einschmelzrohr über 100° erhitzt, und zwar entsteht bei 120 bis 130° das Amid der Dibenzylglycolsäure, bei 140 bis 160° diese selbst.

Die Leichtigkeit, mit der sich Blausäure in nascirendem Zustand an das Dibenzylketon anlagerte, liefs mich die Methode auch auf andere aromatische Aldehyde und Ketone, so namentlich auch auf das Acetophenon anwenden, an das man Blausäure in Substanz vergeblich zu addiren versucht hatte und so Synthesen der Atrolactinsäure und Tropasäure*) bewerkstelligen. Die Methode ist seitdem von anderen Forschern mit Erfolg da angewandt worden, wo die zuvor gebräuchliche kein Resultat ergeben hatte.

Amid der Dibenzylglycolsäure, $(C_6H_5.CH_2)_2 : C(OH).CO.NH_2$.

Das Product der Einwirkung von starker Salzsäure auf das Nitril bei 125° wird mit Aether behandelt, der das zurückgebildete Keton, sowie etwa entstandene Dibenzylglycolsäure

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 235, 1352.

auszieht, und der Rückstand aus heifsem Benzol krystallisirt. Das Amid schiefst daraus in langen verfilzten farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 192 bis 193° an und ergab bei der Analyse folgende Zahlen :

0,1567 g Substanz gaben 0,4327 CO_2 und 0,0951 H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{17}NO_2$	Gefunden
C	75,29	75,30
H	6,66	6,74.

Gegen Säuren und Alkalien ist das Amid sehr beständig, wird aber von Salzsäure bei 140 bis 160° zu Dibenzylglycolsäure verseift.

Dibenzylglycolsäure, $(C_6H_5CH_2)_2 : C(OH).COOH$.

Bei ihrer directen Gewinnung aus dem Nitril durch Einwirkung von Salzsäure bei 140 bis 160° wird in Folge der Zersetzlichkeit des Cyanhydrins gleichzeitig viel Keton zurückgebildet. Die Säure wird mit Sodalösung aus dem dickflüssigen Product ausgezogen, und nachdem man sie aus der alkoholischen Lösung gefällt, aus Benzol und schliefslich aus Alkohol umkrystallisirt. Das Product zeigte die vollkommenste Uebereinstimmung in Zusammensetzung und Eigenschaften mit einem nach Möller und Strecker aus Vulpinsäure dargestellten Präparat von Oxatolylsäure.

I. 0,1812 g Substanz gaben 0,4950 CO_2 und 0,1023 H_2O.
II. 0,1783 g „ „ 0,4889 „ „ 0,1027 „

	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	75,00	74,50	74,78
H	6,21	6,27	6,39.

Die Dibenzylglycolsäure besitzt den Schmelzpunkt 156 bis 157° der Oxatolylsäure und dieselbe Krystallform beim Anschiefsen aus verschiedenen Medien : verfilzte Nadeln aus Benzol, rhombische, mit Doma versehene Prismen aus Alkohol. Sie zeigte das von Möller und Strecker angegebene Ver-

halten gegen Salpetersäure, indem sie eine zähflüssige Nitrosäure lieferte, die beim Kochen mit Natronlauge in Nitrotoluol und Oxalsäure zerfiel.

Beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge ergab die Dibenzylglycolsäure ebenfalls Toluol und Oxalsäure.

In concentrirter Schwefelsäure löste sie sich wie Oxatolylsäure unter Gasentwicklung zu einer Flüssigkeit, aus der auf Wasserzusatz ein farbloses dickflüssiges Oel niederfiel.

Zum Ueberfluſs wurden das Silbersalz und der Methyläther dargestellt.

Silbersalz. — Es fiel in krystallinischer Form beim Versetzen einer Lösung des Ammonsalzes mit Silbernitrat nieder.

0,0728 g Salz hinterlieſsen 0,0219 Ag.

	Berechnet für $C_{16}H_{15}O_3Ag$	Gefunden
C	29,75	30,08

Methyläther. — Er wurde sowohl aus synthetischer als aus der Vulpinsäure entstammender Dibenzylglycolsäure durch Behandlung ihrer respectiven Silbersalze mit Jodmethyl dargestellt. Die beiden Präparate waren identisch. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schossen sie aus heiſsem Ligroïn in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 71° an.

Acetyldibenzylglycolsäure, $C_{16}H_{15}O_3 . C_2H_3O$.

Dibenzylglycolsäure acetylirt sich schon in der Kälte beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid. Das Product ätherificirt sich sehr leicht beim Zusammenbringen mit warmem Alkohol unter Bildung eines dickflüssigen Aethyläthers, der nicht mehr krystallisirt. Zur Vertreibung der letzten Reste von Essigsäureanhydrid durfte daher nicht mit Alkohol verdampft werden, sondern das Product wurde mit Sodalösung gekocht. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Natronsalz der acetylirten Säure in farblosen perlmutterglänzenden Blättchen

ab. Versetzt man seine Lösung mit Mineralsäuren, so fällt die acetylirte Dibenzylglycolsäure in Form von Oeltröpfchen aus, die alsbald erstarren. Sie wird durch Krystallisation aus einem Gemenge von Chloroform und Ligroïn in rosettenförmig vereinigten Blättchen vom Schmelzpunkt 106° erhalten.

0,1759 g Substanz gaben 0,4662 CO_2 und 0,0960 H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{18}O_4$	Gefunden
C	72,48	72,28
H	6,04	6,07.

Sie ist sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Für sich erhitzt geht sie bei 190 bis 200° unter Abgabe von Essigsäure in das

Anhydrid der Dibenzylglycolsäure, $C_{16}H_{14}O_2$,

über. Zur Darstellung desselben erhitzt man die Acetylverbindung bis keine Essigsäure mehr entweicht und erhält so ein beim Erkalten erstarrendes dickflüssiges Oel, aus dessen mit Thierkohle gekochter Benzollösung auf Zusatz von Ligroïn Nadeln erhalten werden, die man durch wiederholtes Krystallisiren aus Benzol in glasglänzende farblose Prismen vom Schmelzpunkt 169° verwandelt.

0,1436 g Substanz gaben 0,4249 CO_2 und 0,0767 H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2$	Gefunden
C	80,67	80,69
H	5,88	5,93.

Das Anhydrid ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und heifsem Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwer in Ligroïn. Sodalösung verwandelt es in das Natronsalz der Dibenzylglycolsäure. Dieses Verhalten charakterisirt es den lactonartigen Anhydriden anderer Vulpinsäurederivate gegenüber als Lactid, dem die doppelte Formel, nämlich $(C_{16}H_{14}O_2)_2$, zuzuschreiben sein dürfte. Da jedoch dem Hydroxyl der Dibenzylglycolsäure in Folge seiner Stellung an einem tertiär

gebundenen Kohlenstoffatom Eigenschaften zukommen konnten, die das Entstehen eines inneren Anhydrids von der einfachen Molecularformel ermöglichen, so war eine Dampfdichtebestimmung erwünscht. Herr Professor V. Meyer in Zürich besafs die Liebenswürdigkeit, eine solche zu versuchen, theilt mir aber mit, dafs sie wegen theilweiser Verkohlung der Masse nicht ausführbar gewesen sei.

3) *Entstehungsweise der Dibenzylglycolsäure.*

Die Dibenzylglycolsäure ist ein Homologes der Benzilsäure, einer Diphenylglycolsäure, welche bekanntlich aus dem Benzil unter Wasseraufnahme und Atomverschiebung :

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CO \\ | \\ C_6H_5 . CO \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} C_6H_5 \\ \diagdown \\ \diagup \\ C_6H_5 \end{matrix} COH . COOH$$

beim Kochen mit Alkalien nach einer Reaction entsteht, die man nach den Untersuchungen von P. Friedländer*) über das Phenanthrenchinon, von E. Fischer**) über das Furil und von M. Bösler***) über Cuminil und Anisil als normale und bei allen derartig constituirten Doppelketonen eintretende bezeichnen darf. Dementsprechend kann die Dibenzylglycolsäure auch aus einem Doppelketon entstanden sein nach dem Schema :

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CH_2 . CO \\ | \\ C_6H_5 . CH_2 . CO \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} C_6H_5 . CH_2 \\ \diagdown \\ \diagup \\ C_6H_5 . CH_2 \end{matrix} COH . COOH.$$

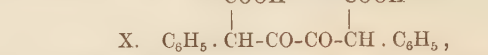
Bei der Zersetzung der Pulvinsäure durch Kali treten neben der Dibenzylglycolsäure 2 Mol. Kohlensäure auf. Wie aus der eingangs dieser Abhandlung gemachten Zusammenstellung der Zersetzungsproducte, welche die Vulpinsäure durch die Einwirkung verschiedener Alkalien liefert, hervor-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 534.

) Daselbst **13, 1334.

***) Daselbst **14**, 323.

geht, sind aber diese 2 Mol. Kohlensäure dieselben, welche bei der Zersetzung durch Barytwasser mit dem Benzylradical vereinigt als Phenylessigsäure auftreten und, wie schon erörtert, in der Pulvinsäure die α-Stellung vom Phenylreste aus einnehmen. Fafst man diese Punkte zusammen, so gelangt man zu der Structur einer hypothetischen Säure :

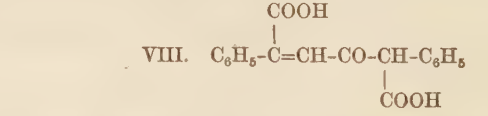


X.

welche unter Kohlensäureverlust und Atomverschiebung in Dibenzylglycolsäure überzugehen im Stande ist. Dieselbe würde ein intermediäres Product der Einwirkung von Kalilauge auf die Pulvinsäure vorstellen und so die aus der Constitution der Reductionsproducte auf den Aufbau der Pulvinsäure zu ziehenden Schlüsse bestätigen.

§. 5. Constitution der Pulvinsäure und Vulpinsäure.

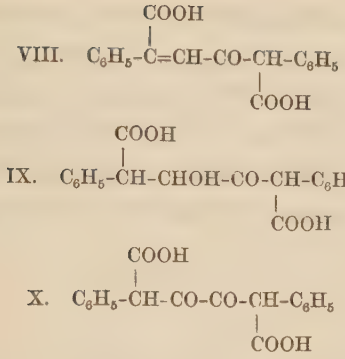
Die in §. 2, VI über die Constitution der Reductionsproducte angestellten Betrachtungen haben für die Carboxylcornicularsäure die Formel :



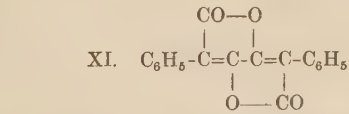
VIII.

ergeben. Diese Säure entsteht aus der Pulvinsäure durch so gelinde Reduction, dafs dabei eine Verschiebung der Kohlenstoffatome ausgeschlossen erscheint. Der Mehrgehalt von zwei Wasserstoffatomen, durch den sich die Carboxylcornicularsäure $C_{18}H_{14}O_5$ von der Pulvinsäure $C_{18}H_{12}O_5$ unterscheidet, schliefst nicht aus, dafs der Reduction der letzteren eine Wasseraufnahme vorausgeht und eine Wasserabspaltung folgt.

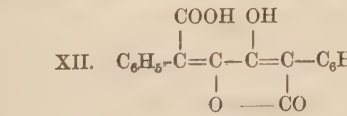
Denkt man sich diesen Procefs umgekehrt verlaufen, so kann man folgende Stadien annehmen :



und gelangt so zu jenem hypothetischen intermediären Product der Einwirkung von Kalilauge auf Pulvinsäure, das die Muttersubstanz der Dibenzylglycolsäure vorstellt. Es ist aber bei der Discussion der Constitution der Dihydrocornicularsäure und ihres Lactons von Formel II. und III. gezeigt worden, dafs vom Carboxyl aus in γ-Stellung befindliche CO-Gruppen Lactonbildung veranlassen können, so dafs der Körper von Formel X. unter Verlust von 2 Mol. Wasser in einen Körper der Formel :



überzugehen im Stande wäre. Diese Formel drückt aber die Constitution des *Pulvinsäureanhydrids* und die Formel :



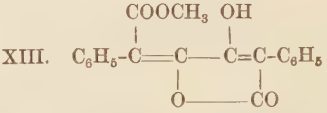
diejenige der *Pulvinsäure* aus.

Diese zum Theil nur auf Annahmen gegründete Hypothese über die Constitution der Pulvinsäure wäre nun noch dadurch zu rechtfertigen, dafs ich sämmtliche Reactionen der Pulvinsäure und Vulpinsäure an obigem Schema XII. erkläre.

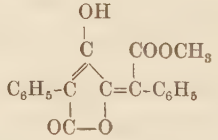
1) *Directe Derivate der Pulvinsäure.*

Die Pulvinsäure ist zweibasisch und liefert zwei Reihen von Salzen und Aethern. Zu den sauren Aethern gehört die *Vulpinsäure*. Es ist aber bei dem Methyläther der Dihydrocornicularsäure gezeigt worden, dafs in der Vulpinsäure die Methylgruppe am Carboxyl steht und daher folgende Atomstructur waltet :

XIII.



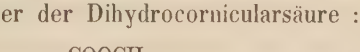
Die Vulpinsäure ist einbasisch und geht durch Aufnahme eines weiteren Methyls in denselben Dimethyläther über, den die Pulvinsäure durch directe Methylirung liefert. Ihre sauren Eigenschaften verdankt die Vulpinsäure einer an einem tertiär gebundenen Kohlenstoffatom sitzenden Hydroxylgruppe. Nur durch diese Annahme läfst sich erklären, warum die Vulpinsäure durch einfaches Acetyliren in einen indifferenten Körper übergeht. Ich schreibe aber dem tertiären Hydroxyl der Vulpinsäure nur deshalb an saure grenzende phenolartige Eigenschaften und dem Erlenmeyer'schen Satz gegenüber Existenzfähigkeit zu, weil es an einem durch die Lactonbindung dargestellten ringförmigem Atomcomplex sitzt. Es wird dies ersichtlicher, wenn man obiger Vulpinsäureformel folgende Form giebt :



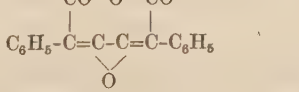
Anspruch auf unumstöfsliche Richtigkeit kann diese Annahme allerdings erst machen, wenn uns die täglich umfangreicher werdende Chemie der Lactone mit auf synthetischem Wege zu erhaltenden analogen Körpern bekannt gemacht haben wird und diese ein ähnliches Verhalten zeigen. Einst-

weilen fufst sie auf entfernteren Analogieen, wie z. B. dem Verhalten des Indoxyls. Diesem Falle gegenüber erscheint obige Annahme um so eher gerechtfertigt, als der Ring, an dem das tertiäre Hydroxyl in der Vulpinsäure sitzt, reich an negativen Elementen ist, was beim Indoxyl nicht zutrifft.

Das gleichzeitige Vorhandensein von Sauerstoff und ungesättigten Kohlenstoffatomen in dem Lactonring bedingt wohl das Gefärbtsein der Vulpinsäure, eine Annahme, die sich darauf stützt, dafs die farblose Cornicularsäure ein gelbes Lacton liefert, dagegen das Lacton der farblosen Dihydrocornicularsäure ebenfalls farblos ist. Bei der Reduction der Vulpinsäure von Formel XIII. verschwindet die ringförmige Gruppirung ihrer Atome und damit ihre Farbe. Es entsteht der farblose Methyläther der Dihydrocornicularsäure :



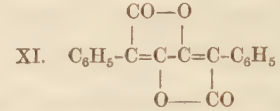
Mit der Constitution der Vulpinsäure ist auch die der *Pulvinsäure* von Formel XII. erklärt, indem diese durch blofses Verseifen aus der ersteren entsteht. Ihren zweibasischen Charakter verdankt sie dem gleichzeitigen Vorhandensein einer Carboxyl- und einer mit sauren Eigenschaften ausgestatteten Hydroxylgruppe und ihre Constitution ist in Formel XII., diejenige ihres Anhydrids in Formel XI. ausgedrückt. Die letztere erklärt, warum das Anhydrid, gerade so wie die übrigen Anhydride von Pulvinsäurederivaten, Dank seiner Lactonnatur sich in Alkalien nicht löst und auch keine Diacetylverbindung liefert, was beides hätte der Fall sein müssen, wenn ihm die Formel :



zuzuschreiben wäre. Eine entsprechende Constitution der

Pulvinsäure ist aufserdem noch durch den Umstand ausgeschlossen, dafs ihr Dimethyläther sich nicht acetyliren läfst.

Das Pulvinsäureanhydrid :



XI.

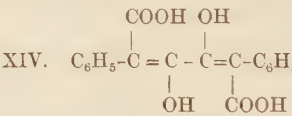
ist aufzufassen als ein Diphenyldiacetylen :

$$C_6H_5\text{-}C{\equiv}C\text{-}C{\equiv}C\text{-}C_6H_5,$$

an das 2 Mol. Kohlensäure so angelagert sind, dafs ein Doppellacton entsteht.

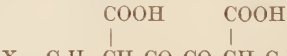
2) *Spaltungen der Pulvinsäure.*

In der Pulvinsäure ist eine der beiden Lactonbindungen des Anhydrids gelöst. Das Geschlossenbleiben der anderen scheint Bedingung für die Existenz der Pulvinsäure zu sein; denn versucht man sie durch Einwirkung von Alkalien zu sprengen, um zu der hypothetischen Säure :



XIV.

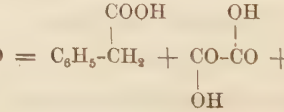
einem Pulvinsäurehydrat, zu gelangen, so geht dieses dem Erlenmeyer'schen Satz entsprechend zunächst in die schon zweimal erwähnte Säure von Formel :



X.

über, die nun je nach dem Alkali, dessen Einwirkung sie ausgesetzt ist, in verschiedener Weise zerfällt.

So bewirkt Barytwasser Spaltung in 2 Mol. Phenylessigsäure und 1 Mol. Oxalsäure nach der Gleichung :



indefs Kalilauge die intermediäre Säure X. in der in §. 4, III. angegebenen Weise in 2 Mol. Kohlensäure und 1 Mol. Dibenzylglycolsäure zerlegt.

Ihren Zersetzungen entsprechend kann man sich die Pulvinsäure als ein Condensationsproduct denken, das aus 1 Mol. Oxalsäure und 2 Mol. Phenylessigsäure in der Weise entstanden ist, dafs die Carbonylsauerstoffe der Oxalsäure mit den Wasserstoffen der Seitenkette der Phenylessigsäure austreten, und das eine der zwei von der Oxalsäure herrührenden Hydroxyle mit der Carboxylgruppe eines Phenylessigsäurerestes Lactonbindung eingeht.

Reduction der Pulvinsäure.

Die Entstehung der Carboxylcornicularsäure von Formel VIII. aus der Pulvinsäure resp. ihrem hypothetischen Hydrat von Formel XIV. durch Anlagerung von zwei Wasserstoffen und Abspaltung eines Wassers ist leicht erklärlich.

Wie man sich die Entstehung der anderen Reductionsproducte aus der Carboxylcornicularsäure zu erklären hat, liegt nach den Erörterungen in §. 2, VI. auf der Hand.

Oxydation der Pulvinsäure.

Dafs hierbei Oxalsäure und Phenylglyoxylsäure auftreten, ist nach Formel X. und folgender Gleichung leicht erklärlich :

$$+ 4\,O = \underset{|}{\overset{COOH}{C_6H_5\text{-}CO}} + \underset{|\ \ |}{\overset{OH\ OH}{CO\text{-}CO}} + \underset{|}{\overset{COOH}{CO\text{-}C_6H_5}}.$$

Nachdem ich nun die Reactionen der Vulpinsäure sämmtlich mit der in Formel XII. und XIII. ausgedrückten Constitution in Einklang gebracht habe, glaube ich dieselbe als richtig bezeichnen zu dürfen.

Ich bin mir der vielen Lücken in vorliegender Arbeit wohl bewufst. Ihre Ausfüllung scheiterte indessen an dem

Mangel an Ausgangsmaterial, der die ganze Aufgabe wesentlich erschwert hat.

Ich kann diese Abhandlung nicht schliefsen, ohne der Bereitwilligkeit zu gedenken, mit der mich mein hochverehrter Lehrer, Herr Professor Baeyer, in dessen Laboratorium ich sämmtliche Versuche ausgeführt habe, mit seinem Rath unterstützt hat, und ihm dafür meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.